

УДК 547.1'3 : 577.1

МЕТАЛЛКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ЛИГАНДАМИ БИОЛОГИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Иогансон А. А.

Рассмотрены методы получения, строение, физико-химические и химические свойства производных карбониллов переходных металлов, содержащих биологические лиганды: порфирины, нуклеиновые основания и нуклеозиды, аминокислоты и пептиды. Обсуждается возможность использования металлкарбонильных комплексов с биолигандами в различных областях химии.

Библиография — 124 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	479
II. Порфириновые металлкарбонильные соединения	480
III. Производные карбониллов металлов с нуклеиновыми основаниями и нуклеозидами	489
IV. Металлкарбонильные комплексы с аминокислотными и пептидными лигандами	492

I. ВВЕДЕНИЕ

Резко возросший в последние годы интерес к химии комплексов переходных металлов с лигандами биологического происхождения обусловлен чрезвычайно важной ролью, которую ионы металлов играют во множестве самых различных биологических процессов [1—6]. Многофункциональность ионов металлов в биологических системах безусловно связана с разнообразием химических и стереохимических особенностей комплексов, образуемых металлами с белковыми молекулами. В связи с этим особое значение приобретает проблема выяснения природы взаимодействия металл — белок. Для решения этого сложного вопроса обычно используют модельные соединения, которые представляют собой неорганические координационные соединения, содержащие помимо биолигандов — порфиринов, амидов, аминокислот, низкомолекулярных пептидов и т. п. — лиганды ацидотипа. Однако эти комплексы, как правило, не содержат атомов или групп, по изменению характеристик которых можно было бы достаточно уверенно судить о пространственных и электронных особенностях изучаемых молекул. Кроме того, взаимодействие ионов металлов с биомолекулами в водной среде, чаще всего используемой для синтеза и исследования неорганических комплексов, вряд ли является адекватной моделью реально существующих взаимодействий внутри объемистых белковых молекул, обладающих значительной гидрофобностью.

В последние годы получено большое число металлорганических комплексов переходных металлов с различными биолигандами. По-видимому, можно говорить о становлении в настоящее время новой области науки — *биометаллорганической химии*, занимающейся изучением таких комплексов переходных металлов, которые наряду с биолигандами содержат по крайней мере одну органическую группу, связанную с атомом металла связью металл — углерод. Обнаруженным в природе представителем этого класса соединений является витамин B₁₂.

В отличие от неорганических координационных соединений, металлорганические комплексы, как правило, летучи и растворимы в органических растворителях. Это позволяет широко использовать для их исследования такие методы, как масс-спектрометрия, спектроскопия ЯМР разных ядер, различные виды колебательной спектроскопии и др. Большой

класс таких соединений представляют металлкарбонильные комплексы. Наличие в них связанных с атомом металла карбонильных групп, весьма чувствительных к изменениям электронных и стереохимических особенностей атома металла и его лигандного окружения и обладающих высокой характеристичностью в ИК- и КР-спектрах, дает возможность во многих случаях однозначно устанавливать характер связей металл — лиганд и расположение лигандов вокруг центрального атома металла.

Таким образом, металлорганические соединения переходных металлов с лигандами биологического происхождения имеют ряд важных преимуществ перед традиционными неорганическими соединениями. В связи с этим представляется перспективным их использование в качестве модельных систем для изучения взаимодействия между атомами металлов и активными центрами белковых молекул. Следует отметить, что реакции с монооксидом углерода, приводящие к образованию металлкарбонильных комплексов, уже получили широкое применение для изучения свойств природных металлпорфириновых систем и их синтетических моделей.

Изучение металлорганических комплексов с биолигандами может оказаться полезным для моделирования различных каталитических процессов, идущих *in vivo* с участием металлоферментов, например фиксации азота, окисление алканов и т. п. Производные карбониллов металлов могут быть также использованы для введения в белковые молекулы атомов переходных металлов в качестве меток; для придания биомолекулам новых транспортных свойств, в частности, для увеличения их растворимости в органических растворителях и жирах; как промежуточные соединения при синтезе белков и других биологически активных соединений. Кроме того, целесообразным является применение производных карбониллов металлов для синтеза и исследования биологически активных комплексов тех переходных металлов, содержание которых в биосфере возрастает из-за действия антропогенных факторов.

В настоящей работе рассмотрены результаты выполненных в последние годы исследований по синтезу и изучению химических и физико-химических свойств производных карбониллов металлов с некоторыми наиболее важными биологическими азотсодержащими лигандами: порфиринами, нуклеиновыми основаниями и нуклеозидами, аминокислотами и пептидами. Насколько нам известно, обзорных работ, посвященных этой области химии, до настоящего времени опубликовано не было, за исключением статьи Цуцуи [7], в которой в основном рассмотрены полученные автором результаты исследования металлкарбонильных порфириновых комплексов. Мы сочли целесообразным включить в настоящий обзор некоторые данные о некарбонильных металлорганических аминокислотных и пептидных комплексах переходных металлов, методы получения и свойства которых близки к аналогичным металлкарбонильным соединениям.

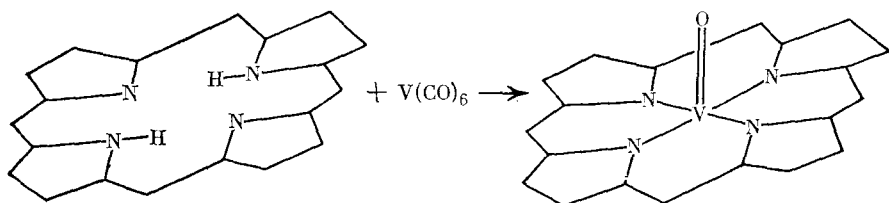
II. ПОРФИРИНОВЫЕ МЕТАЛЛКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Непосредственным толчком для изучения металлкарбонильных порфириновых комплексов послужили два открытия, сделанные в начале 50-х гг. Была установлена металлорганическая природа одного из важнейших естественных биологически активных соединений — коэнзима витамина B₁₂, в котором атом кобальта, координированный близким к порфириновому корриновым макроциклом, σ -связан с алкильным атомом углерода [8, 9]. Кроме того, было выяснено, что причиной дезактивации гемоглобина монооксидом углерода является образование устойчивого карбонильного железопорфиринового комплекса, в ИК-спектре которого частота поглощения валентного колебания связи $C\equiv O$ ($\nu(CO)$ 1970 см⁻¹) близка к аналогичным частотам других производных карбонила железа [10].

Изучение реакций карбониллов металлов с различными порфиринами, начатое в середине 60-х гг. [11, 12], позволило не только синтезировать

ряд новых металлопорфириновых комплексов, но и установить некоторые ранее неизвестные особенности поведения порфириновых макроциклов.

При взаимодействии гексакарбонила ванадия с H_2MP^1 в инертной атмосфере в декане при 170° происходит отщепление всех карбонильных групп, окисление атома металла и образуется ванадильный комплекс $(MP)V=O$ [13, 14]:

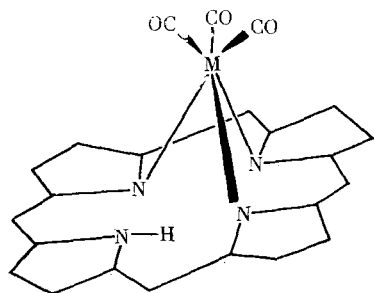


Аналогичный комплекс получен [15] при взаимодействии H_2AEP с $(\eta^5-C_5H_5)V(CO)_4$. Природа окислителя как в приведенных выше реакциях, так и в других процессах, идущих с изменением степени окисления атома металла, не выяснена. По-видимому, наиболее вероятным источником кислорода является CO , который может диспропорционировать при высоких температурах в присутствии переходных металлов.

Нагревание гексакарбонила хрома и H_2MP в декане при 170° приводит к образованию порфирината двухвалентного хрома $(MP)Cr$, комплексы такого же состава получены при нагревании H_2PP с карбонилами никеля и кобальта [12, 14]. Однако при взаимодействии H_2TRP с $Mo(CO)_6$ в декалине происходит более глубокое окисление атома металла и образуется оксомолибденовый комплекс $(TRP)MoO(OH)$ [16].

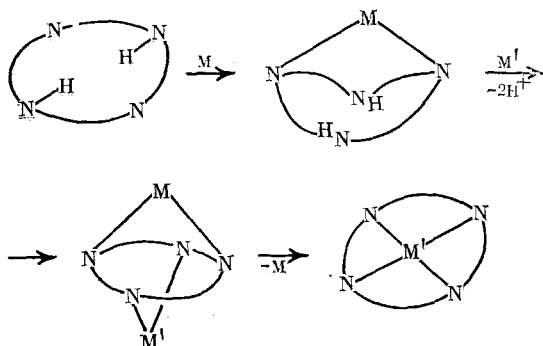
Ряд необычных комплексов получен при реакциях порфиринов с карбонилами металлов VII группы. При нагревании H_2MP или H_2TRP и $M_2(CO)_{10}$ ($M=Tc$ или Re) в декане или декалине в зависимости от соотношения реагентов образуются моно- или биметаллические комплексы [17–22]. При недостатке карбонила получены монометаллические соединения $(HL)M(CO)_3$ (I), где $L=MP$, $M=Tc$, Re ; $L=TRP$, $M=Re$. В ИК-спектрах комплексов (I) имеются две (для производных Tc —три) полосы $\nu(CO)$ при $2025-2010$ и $1900-1875\text{ см}^{-1}$, характерные для комплексов типа $XM(CO)_3L_2'$ ($X=Hal$, Alk , Ar ; $L'=Pu$ или амин), и полоса $\nu(NH)$ при $3380-3350\text{ см}^{-1}$. В спектрах ПМР при комнатной температуре наблюдается сигнал одного протона, связанного с пиррольным атомом азота в области $\delta -4,0 \div -5,0$ м. д., а также сигналы неэквивалентных метиновых и β -пиррольных атомов водорода. При повышении температуры в спектрах ПМР происходит коалесценция сигналов метиновых и β -пиррольных атомов водорода, свидетельствующая о динамическом поведении металлтрикарбонильной группировки по отношению к порфириновому макроциклу. Величина свободной энергии активации этого процесса ΔG^\ddagger для комплекса $(HMP)Tc(CO)_3$ равна $19,3 \pm 2$ ккал/моль [23]. На основании спектральных данных предполагается, что в комплексах (I) атом металла не находится в плоскости порфиринового макроцикла и связан только с тремя пиррольными атомами азота.

¹ В настоящей работе приняты следующие обозначения порфиринов: H_2MP — диметилловый эфир мезо-порфирина IX, H_2AEP — этипорфирин, H_2TRP — тетрафенил-мезо-порфин, H_2PrTRP — тетраис-(пара-изопропилфенил)-мезо-порфин, H_2PP — диметилловый эфир протопорфирина IX, H_2HeP — диметилловый эфир гематопорфирина X, H_2OEP — октаэтилпорфирин, $MeHOEP$ и $EtHOEP$ — N-метил- и N-этилоктаэтилпорфирин соответственно. Для упрощения изображения в схемах реакций и структурных формулах опущены двойные связи и заместители в порфириновых макроциклах.



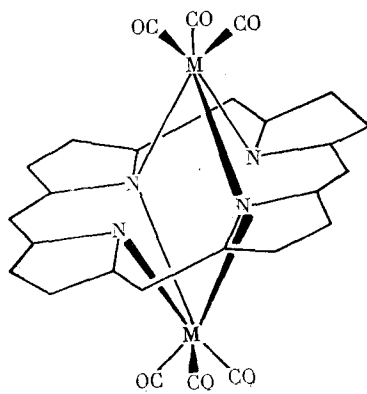
(I) $M = \text{Tc, Re}$

Действие ацетата меди(II) на $(\text{HMP})\text{Re}(\text{CO})_3$ при комнатной температуре приводит к замещению ренийтрикарбонильной группы и образованию порфирина меди [22]. Сообщалось [24], что в аналогичных реакциях с солями Ag^+ , Hg^{2+} и Pb^{2+} образуются неустойчивые биметаллические комплексы. Эти данные хорошо согласуются с предложенным ранее [25] механизмом внедрения ионов металлов в порфириновые циклы. Предполагается, что сначала происходит координация одного из атомов металла с несколькими атомами азота макроцикла, приводящая к нарушению копланарности последнего, затем в результате атаки второго атома металла с противоположной стороны макроцикла образуется неустойчивый биметаллический комплекс, который быстро превращается в стабильный металлопорфирин.



При действии избытка карбониллов металлов VII группы на порфирины образуются биметаллические комплексы $L[\text{M}(\text{CO})_3]_2$ (II), где $L = \text{MP}$ или TPP ; $M = \text{Tc}$ или Re , ИК-спектры которых в области $\nu(\text{CO})$ аналогичны спектрам (I) [17–24]. Реакция идет через промежуточное образование монометаллических комплексов (I), которые способны присоединять еще одну металлтрикарбонильную группу. Так, при действии карбонила технеция на монорениевый комплекс $(\text{HMP})\text{Re}(\text{CO})_3$ получен смешанный биметаллический комплекс $(\text{MP})[\text{Tc}(\text{CO})_3][\text{Re}(\text{CO})_3]$ [21, 22, 26]. Вероятно, биметаллические соединения (II) термодинамически более стабильны, чем (I). Найдено [21], что $(\text{HMP})\text{Tc}(\text{CO})_3$ необратимо диспропорционирует в кипящем декалине с образованием $(\text{MP})[\text{Tc}(\text{CO})_3]_2$ и свободного порфирина.

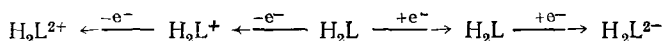
Строение двух биметаллических соединений $(\text{TPP})[\text{M}(\text{CO})_3]_2$ ($M = \text{Tc, Re}$) установлено рентгеноструктурным анализом [21, 26, 27].



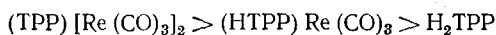
(II) $M = \text{Tc, Re}$

Металлтрикарбонильные группы расположены по обе стороны плоского порфиринового макроцикла, и каждый атом металла, удаленный от плоскости порфирина на $\sim 1,40 \text{ \AA}$, связан только с тремя атомами азота. Таким образом, в этих соединениях порфирин является гексадентатным лигандом. Расстояния металл — азот неэквивалентны: одно из них ($2,15 \text{ \AA}$ для $M = \text{Re}$, $2,142 \text{ \AA}$ для $M = \text{Tc}$) соответствует σ -связи $M-N$; две другие связи, длины которых равны $\sim 2,40 \text{ \AA}$, по-видимому, являются донорно-акцепторными связями $M \leftarrow N$. Расстояния между атомами металла ($3,127 \text{ \AA}$ для $M = \text{Re}$, $3,101 \text{ \AA}$ для $M = \text{Tc}$) близки к длинам связей металл — металл в биядерных декакарбонилах $M_2(\text{CO})_{10}$, однако подсчет числа электронов показывает, что непосредственного ковалентного связывания металл — металл в комплексах (II) не должно быть.

Полярографическими методами изучены [28–31] окислительно-восстановительные свойства тетрафенилпорфириновых комплексов (I) и (II) для $M = \text{Re}$. В растворах в CH_2Cl_2 или в диметилформамиде на платиновом электроде происходит поэтапное двухэлектронное окисление и восстановление этих комплексов с образованием на каждой стадии химически стабильных продуктов. Полярографические волны для комплексов аналогичны волнам обратимых окислительно-восстановительных процессов свободного порфирина:



но потенциалы сдвинуты в область более положительных величин для катодных и более отрицательных — для анодных процессов. Легкость восстановления снижается в ряду:



что свидетельствует об участии ренийтрикарбонильных групп в делокализации заряда порфиринового цикла. Электроокисление комплекса (I) происходит необратимо и приводит к образованию биметаллического продукта, вероятно, близкого по строению к (II).

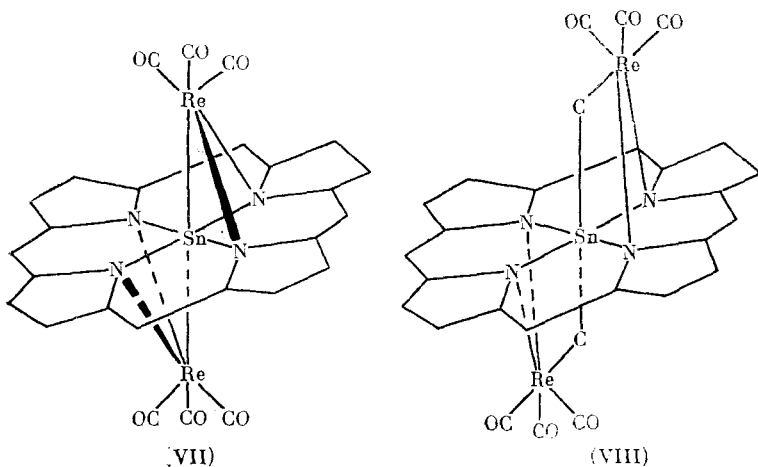
Реакция $(\text{TPP})[\text{Re}(\text{CO})_3]_2$ с SbCl_5 при -70° в CH_2Cl_2 привела к выделению трех термически неустойчивых, чувствительных к влаге ионных комплексов: $\{(\text{TPP})[\text{Re}(\text{CO})_3][\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]\}^+[\text{SbCl}_6]^-$ (III), $\{(\text{TPP})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2\}^{2+}2[\text{SbCl}_6]^-$ (IV) и $\{(\text{TPP})[\text{Re}(\text{CO})_3]_2\}^+[\text{SbCl}_6]^-$ (V). В инертных растворителях все эти соединения разлагаются с регенерацией исходного соединения (II). Предполагается, что в (III) и (IV) имеются связи $\text{Re}-\text{Cl}$. Строение катиона в комплексе (V), выясненное в результате рентгеноструктурного анализа, оказалось очень близким к структуре незаряженного комплекса (II), однако расстояние между атомами рения, равное $2,95 \text{ \AA}$, позволило авторам [32] сделать вывод о наличии в этом соединении связи $\text{Re}-\text{Re}$, проходящей через отверстие в порфириновом макроцикле. Ранее структуры подобного псевдоротаксанового типа не были известны.

Длительное нагревание комплексов (II) ($L=MP$, $M=Tc$ или Re) приводит к образованию нерастворимых продуктов, содержащих металл-карбонильные группы с $\nu(CO)$ 2044 и 1925 cm^{-1} . Строение этих соединений неизвестно, но предполагается, что они являются полимерами, образующимися в результате координации атомов металла сложноэфирными группами, связанными с порфириновым циклом [18].

При кипячении в декалине H_2OEP и $ClRe(CO)_3$, $BrRe(CO)_3$ или $[BrRe(CO)_3]_2$ наряду с биметаллическим комплексом типа (II) получены темно-красные кристаллические ионные соединения $[H_2OEP]^+ \times [Re_2(CO)_6X_3]^-$ (VI) ($X=Cl$ или Br). Растворы этих комплексов в CH_2Cl_2 , тетрагидрофуране или метилацетате устойчивы, но в спиртах, ацетоне или воде они быстро разлагаются с выделением свободного порфирина. Длительное нагревание (VI) в апротонных растворителях приводит к образованию монореиниевого комплекса (I). Рентгеноструктурным анализом (VI) ($X=Cl$) установлено, что в этом соединении нет непосредственных связей между порфириновым макроциклом и атомами рения. Следует отметить, что при нагревании $ClRe(CO)_3$ и H_2TPP в декалине комплексы типа (VI) не образуются, в результате реакции был выделен только $[H_4TPP]^{2+} \cdot 2Cl^-$ [33, 34].

Несколько необычных соединений получено в результате реакций $Re_2(CO)_{10}$ с тетрафенилпорфириновыми производными непереходных металлов. При нагревании $Re_2(CO)_{10}$ и $(TPP)SnCl_2$ в декалине при 180° образуются темно-зеленый кристаллический комплекс состава $(TPP)Sn[Re(CO)_3]_2$ (VII), для которого предполагается симметричная структура с цепочкой связей $Re-Sn-Re$ [35]. Соединения аналогичного состава получены также при взаимодействии карбонила рения с порфиринами цинка, магния и кальция, хотя мало вероятно, чтобы ионы этих металлов образовывали σ -связи с атомами рения.

Сравнительно небольшое понижение температуры реакции между $Re_2(CO)_{10}$ и $(TPP)SnCl_2$ (декалин, 160–165°) привело к образованию другого, красного комплекса $(TPP)Sn[Cr(CO)_3]_2$ (VIII), строение которого установлено рентгеноструктурным анализом [36]. В этом соединении обнаружены два карбидных атома C, каждый из которых связан с атомом олова, находящимся в центре порфиринового макроцикла, и группой $Re(CO)_3$. Длина связи $Sn-C$ близка к одинарной, а очень короткие расстояния $C-Re$ (1,75 Å) дали основания авторам работы [36] сделать вывод о тройном характере связи между этими атомами.

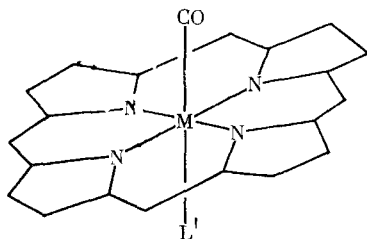


Линейный фрагмент $C-Sn-C$ перпендикулярен плоскости, проходящей через четыре атома азота и атом олова; угол $Sn-C-Re$ равен 138,5°. Формально в комплексах (VII) и (VIII) атомы рения являются электронно и координационно ненасыщенными, так как с каждым из них, кроме атомов Sn или C , связаны только три CO -группы. Однако в ИК-спектрах этих комплексов имеются одинаковые частоты $\nu(CO)$ при 2000, 1995

и 1920 см^{-1} , которые близки к аналогичным частотам в спектрах соединений типа $\text{XRe}(\text{CO})_3\text{L}_2$, где L — нейтральный N-содержащий лиганд. Поэтому логично предположить, что в комплексах (VII) и (VIII) происходит электронное и координационное насыщение атомов Re в результате взаимодействия с пиррольными атомами азота и (или) системой π -электронов порфиринового цикла, несмотря на то, что в комплексе (VIII) атомы Re удалены от плоскости цикла более чем на $3,5\text{ Å}$.

Реакция карбониллов железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ с H_2MP и H_2PP идут с отщеплением всех CO-групп и образованием некарбонильных комплексов $\text{Fe}(\text{III})$ [12, 14]. Тем не менее химия карбонильных порфириновых комплексов железа изучена довольно подробно [2], так как имеется много параллелей в поведении CO и O_2 по отношению к таким природным системам, как гемоглобин, миоглобин и др. Благодаря легкости контроля с помощью ИК-спектров, большей прочности связи $\text{Fe}-\text{CO}$ по сравнению с $\text{Fe}-\text{O}_2$ и отсутствию побочных процессов, реакции как природных гемов, так и их синтетических моделей с CO широко используются для выяснения стерических и электронных особенностей этих молекул. Установлено [37, 38], что дейтерогем и $(\text{TPP})\text{Fe}$ в инертных растворителях последовательно присоединяют две молекулы CO, однако одна из них легко замещается при действии таких нуклеофилов, как гистидин, пиридин и т. п. Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что в $(\text{TPP})\text{Fe}(\text{CO})\text{Pu}$ фрагмент $\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$ линейен и расположен перпендикулярно к плоскости макроцикла [39], тогда как в карбонилированных природных гемах угол $\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$ равен $135-145^\circ$ [40, 41].

Порфириновый карбонильный комплекс рутения, которому вначале была приписана формула $(\text{TPP})\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}$ [42], получен при действии CO и H_2TPP на этанольный раствор RuCl_3 . Последующие исследования [43, 44] показали, что это соединение, которое также образуется при кипячении H_2TPP с $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ или $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ в органических кислотах или бензоле, не содержит атомов хлора и на самом деле имеет состав $(\text{TPP})\text{RuCO}$ (IX). Координационно-ненасыщенные комплексы типа (IX) получены также из H_2MP , H_2AEP и H_2PrTPP . Это кирпично-красные, кристаллические, стабильные на воздухе соединения, в ИК-спектрах которых наблюдается одна полоса $\nu(\text{CO})$ при $\sim 1940\text{ см}^{-1}$. В растворах комплексы (IX) присоединяют молекулу донорного растворителя, образуя неустойчивые аддукты состава 1:1, из которых при действии нуклеофилов L' = пиридин, 2-метил- и 4-трет-бутилпиридин, 3,5- и 4,5-диметилпиридазин или имидазол получены соединения $\text{LRu}(\text{CO})\text{L}'$ (X), где $\text{L} = \text{MP}, \text{AEP}, \text{PrTPP}$. Методом спектроскопии ПМР установлено [44–48], что соединения (X) ($\text{L} = \text{PrTPP}$) способны к легкому межмолекулярному обмену лиганда L' на свободный нуклеофил, находящийся в растворе. В случаях $\text{L}' = 3,5$ - и 4,5-диметилпиридазин обнаружен [48] внутримолекулярный обмен между двумя положениями координированного лиганда L' , скорость которого в $20\div 85$ раз больше, чем скорость межмолекулярного обмена.



(X) $\text{M} = \text{Ru}$

(XI) $\text{M} = \text{Os}$

Реакции замещения CO-групп в комплексах (IX) и (X) на другие лиганды практически не изучены. Установлено [49], что при действии NO на раствор $(\text{MP})\text{RuCO}$ в бензоле при комнатной температуре с количе-

ственным выходом образуется динитрозильный комплекс $(MP)Ru(NO)_2$. При попытке бромирования $(OEP)Ru(CO)Py$ в присутствии избытка KCN получен ионный комплекс $K^+[(OEP)Ru(CN)_2]^-$ [50]. Облучение видимым или УФ-светом растворов $(AEP)Ru(CO)Py$ в пиридине или бензоле привело к образованию димера $[(AEP)RuPy]_2$, содержащего, по мнению авторов [51], двойную связь металл-металл.

Опубликованы два сообщения о рентгеноструктурном анализе продукта реакции $Ru_3(CO)_{12}$ с H_2TPP . Первое из них [52], в котором это соединение описывается как дикарбонильный комплекс $(TPP)Ru(CO)_2$ с нелинейными группами $Ru-C-O$ (угол $Ru-C-O$ $153,3^\circ$) и очень большими расстояниями $Ru-C$ (2,04 Å), по-видимому, ошибочно. Во второй работе [53] этому же комплексу, предварительно перекристаллизованному из смеси $CHCl_3/EtOH$, приписана структура (X), где $L' = EtOH$. По данным [52], атом рутения находится в центре порфиринового макроцикла, расстояние между атомом Ru и атомом кислорода координированной молекулы этанола равно 2,21 Å, длина связи $Ru-C$ 1,77 Å, угол $Ru-C-O$ 180° .

Ближние параметры фрагмента $Ru-CO$ обнаружены и в кристаллической структуре комплекса $(TPP)Ru(CO)Py$ [53, 54], однако в этом соединении атом Ru выходит из плоскости порфиринового макроцикла на 0,079 Å в сторону СО-группы.

При значениях рН, близких к 7, $(MP)RuCO$ образует аддукт состава 1 : 1 с апомноглобином. На основании изучения УФ- и видимого спектров этого аддукта предполагается, что дистальный гистидин апомиоглобина взаимодействует с группой $Ru-CO$, отклоняя карбонильную группу от оси, перпендикулярной плоскости порфиринового цикла [55]. Аналогичный эффект обнаружен в карбонилрутениевом комплексе природного миоглобина [56].

Действием СО на бензольные растворы $(OEP)Ru(CO)(THF)$ или $(OEP)Ru(CO)(EtOH)$ с количественным выходом получен кирпично-красный дикарбонильный комплекс $(OEP)Ru(CO)_2$. Аналогичные соединения получены с H_2TPP и его производными, содержащими в *пара*-положениях фенильных колец изопропильные или трифторметильные радикалы. Все эти соединения легко отщепляют одну молекулу СО при хранении или при действии нуклеофилов, например *трет*-бутилпиридина. Как и следовало ожидать, в ИК-спектрах дикарбонильных комплексов полоса $\nu(CO)$ значительно выше ($\sim 1990\text{ см}^{-1}$), чем в спектрах соединений (IX) и (X) ($\sim 1940\text{ см}^{-1}$) [57].

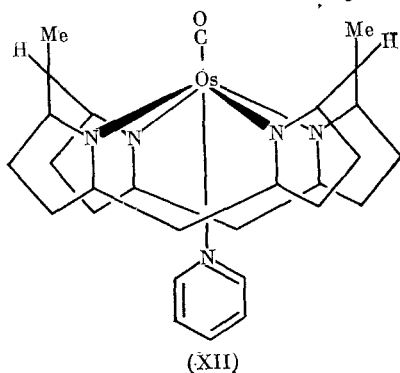
Реакцией $(OEP)RuCO$ с меркапто-анионами получены соединения $(OEP)Ru(CO)(SR)$, где $R = Et, CMe_3, CH_2CH_2CO_2Me$, которые являются возможными моделями продукта присоединения СО-группы к восстановленному цитохрому Р-450. Наблюдаемое снижение частоты $\nu(CO)$ в ИК-спектрах на 30 см^{-1} и сдвиг сигналов в спектрах ПМР в сильное поле по сравнению с комплексами (IX) позволяют сделать вывод о переносе заряда с отрицательно-заряженной тиолатной группы на атом Ru и (или) порфириновый макроцикл [58].

Монокарбонильные комплексы осмия (XI) значительно устойчивее своих Fe и Ru аналогов. Они образуются при нагревании OsO_4 и H_2OEP выше 200° в монометиловом эфире диэтиленгликоля с последующим добавлением нуклеофильных агентов L' [59] или при действии СО на $(OEP)OsPy$ [60]. Комплексы $(OEP)Os(CO)L'$ ($L' = MeOH, EtOH, THF, Py, PPh_3$ или $AsPh_3$ — красные или фиолетовые кристаллические вещества, стабильные на воздухе и сравнительно устойчивые в растворах. Частоты $\nu(CO)$ в их ИК-спектрах повышаются от 1897 см^{-1} для $L' = THF$ до 1926 см^{-1} для $L' = PPh_3$, что свидетельствует об уменьшении прочности связи $M-CO$ с увеличением π -акцепторной способности заместителя L' . При действии более π -акцепторного $P(OMe)_3$ на (XI), $L' = Py$, происходит замещение как пиридина, так и СО, и образуется $(OEP)Os[P(OMe)_3]_2$.

Сопоставление частот $\nu(CO)$ пиридинкарбонильных комплексов триады железа $(OEP)M(CO)Py$: 1902 см^{-1} для $M = Os$; 1932 см^{-1} , $M = Ru$;

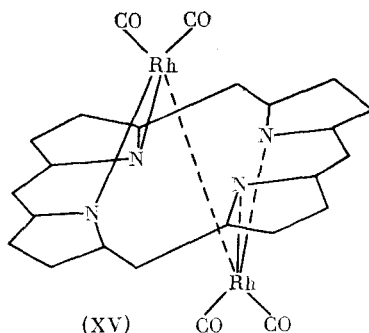
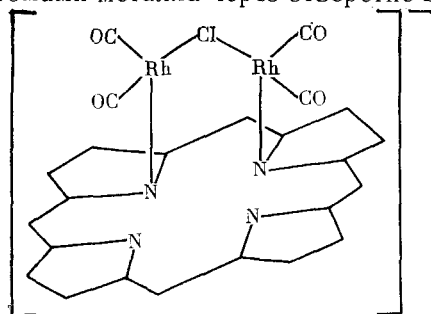
1970 cm^{-1} , $M=\text{Fe}$, однозначно свидетельствует о повышении способности атома металла к обратной подаче электронной плотности на CO-группу в ряду $\text{Fe} < \text{Ru} < \text{Os}$. Эти данные хорошо согласуются с повышением термодинамической стабильности комплексов в этом же ряду.

При электрохимическом окислении комплекса (XI) $L'=\text{Py}$ образуется катион $[(\text{OEP})\text{Os}(\text{CO})\text{Py}]^+$, в котором предполагается присутствие атома Os^{3+} [61]. Восстановление этого же соединения антраценом в ТГФ не приводит к изменению степени окисления атома металла: после добавления к восстановленному раствору MeI выделен комплекс (XII), содержащий, согласно данным рентгеноструктурного анализа, неплоский тетрапиррольный лиганд (угол перегиба по оси, проходящей через sp^3 -гибридизованные атомы C, 142°). Атом Os находится на 0,18 Å выше плоскости четырех пиррольных атомов азота. Понижение частоты $\nu(\text{CO})$ до 1963 cm^{-1} в ИК-спектре (XII) связано, вероятно, с уменьшением обратного донирования электронов с атома металла на орбитали не сопряженного диметилпорфиринового лиганда [62].

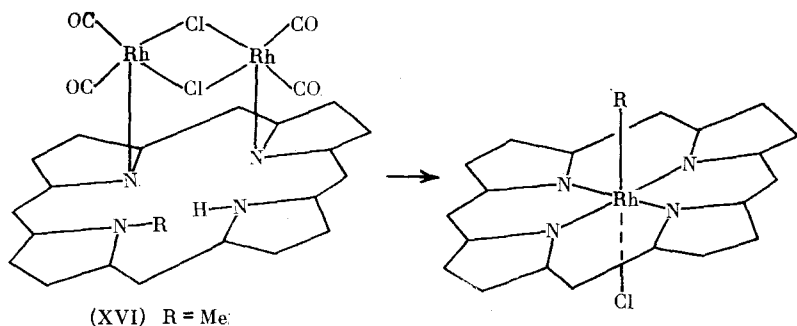


Строение порфириновых комплексов родия сильно зависит как от условий проведения реакции, так и от природы порфирина. При взаимодействии $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ и H_2TPP в кипящем бензоле получены монокарбонильный комплекс $(\text{TPP})\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ (XIII) и σ -фенильное соединение $(\text{TPP})\text{Rh}(\text{Ph})\text{Cl}$ [42, 63]; в уксусной кислоте образуется только некарбонильный продукт [64]. Комплекс (XIII) также получается при действии CO на $(\text{TPP})\text{RhCl}$ в мягких условиях (25°, 1 атм) [65].

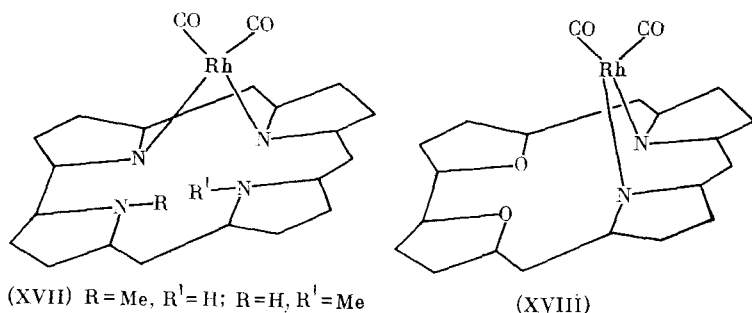
В бензоле при 20° H_2OEP реагирует с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ с образованием темно-зеленого продукта, которому на основании спектральных данных была приписана формула $\text{H}^+[(\text{OEP})\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}]^-$ (XIV), $\nu(\text{CO})$: 2045, 2035, 1983 и 1950 cm^{-1} [66]. Комплекс (XIV) сравнительно неустойчив и легко окисляется на воздухе, превращаясь в красный $(\text{OEP})\text{RhCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В CH_2Cl_2 (XIV) элиминирует HCl , образуя нейтральный биметаллический продукт $(\text{OEP})[\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ (XV) [67, 68]. Рентгеноструктурный анализ (XV) показал, что в этом соединении две группы $\text{Rh}(\text{CO})_2$, каждая из которых связана с двумя атомами азота, расположены по разные стороны макроцикла; короткое расстояние металл — металл (3,094 Å) позволяет предположить наличие взаимодействия между атомами металла через отверстие в макроцикле [69].



При действии $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ на MeHOEP в бензоле образуется темно-фиолетовый $(\text{MeHOEP})[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (XVI), $\nu(\text{CO})$: 2075, 2050, 2010 и 1980 см^{-1} [70]. При мягком нагревании (XVI) в CHCl_3 или при хроматографировании его на колонке с Al_2O_3 происходит глубокая перестройка молекулы, сопровождающаяся миграцией алкильного радикала к атому Rh, и образуется некарбонильный комплекс $(\text{OEP})\text{Rh}(\text{CH})_3\text{Cl}$. Аналогичная реакция карбонилхлорида родия с EtHOEP сразу приводит к образованию $(\text{OEP})\text{Rh}(\text{Et})\text{Cl}$.



В результате реакций $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ с корролом и диоксакорролом получены нейтральные монометаллические комплексы (XVII) и (XVIII), в которых макроциклы играют роль бидентатных четырехэлектронных лигандов. Предполагается, что комплексы этого типа можно использовать в качестве моделей витамина B_{12} [71].



Стабильные монокарбонильные комплексы $\text{LIr}(\text{CO})\text{Cl}$ получены реакциями H_2L ($\text{L} = \text{MP}$ или HeP) с π -олефиновыми производными иридия в спиртовых растворах или с $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2$ в CH_3COOH [68, 72]. Группа CO ($\nu(\text{CO}) \sim 2060\text{ см}^{-1}$) сохраняется при действии на эти соединения пиридином, кислотами и разбавленными растворами щелочей; разрыв связи $\text{Ir}-\text{CO}$, сопровождающийся изменением степени окисления атома Ir, происходит лишь при длительном нагревании комплексов, либо при действии NaBH_4 или концентрированными растворами щелочей.

Реакцией $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2$ с H_2OEP в бензоле получен биметаллический комплекс $(\text{OEP})[\text{Ir}(\text{CO})_3]_2$ (XIX), строение которого, вероятно, аналогично структуре рениевого комплекса (II). В этих же условиях из MeHOEP образуется бис-трикарбонилхлоридный комплекс $(\text{MeHOEP})[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2$ (XX), по-видимому, близкий по строению к (XIV). При кипячении (XIX) в CHCl_3 получается монокарбонильный комплекс $(\text{OEP})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$, тогда как (XX) превращается в σ -метильное соединение $(\text{OEP})\text{Ir}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ [73].

Таким образом, в результате исследования металлкарбонильных порфириновых комплексов удалось выяснить ряд ранее неизвестных особенностей порфириновых макроциклов:

ИК-спектры (в CHCl_3 , ν , см^{-1}) производных карбонила вольфрама с нуклеиновыми основаниями и нуклеозидами [74, 75]

ТАБЛИЦА 8

Соединение	Основание LH	C≡O			C=O	NH ₂
		A ₁ ⁽¹⁾	E	A ₁ ⁽²⁾		
Нейтральные соединения (CO) ₅ W(LH)						
(XXI)	пурин	2073	1930	1895	—	—
(XXII)	аденин	2072	1925	1890	—	3445, 3410
(XXIII)	аденозин	2075	1933	1890	—	3420
(XXIV)	2-тиоурацил	2075	1940	1800	1680	—
Ионные комплексы Na ⁺ [(CO) ₅ WL] ⁻						
(XXV)	пурин	2064	1932	1884	—	—
(XXVI)	аденин *	2060	1925	1880	—	3450, 3380
(XXVII)	теофиллин *	2065	1925	1880	1638	—
(XXVIII)	ксантин *	2066	1932	1883	1690	—
(XXIX)	2-тиоурацил	2065	1922	1870	1661	—

* В этаноле.

1) повышенная способность к координации позволяющая получать устойчивые би- и триметаллические комплексы, в которых порфирин выступает в качестве шести- и восьмидентатного лиганда;

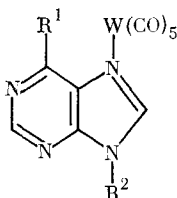
2) стереохимическая нежесткость и способность заместителей у пиррольных атомов азота как к миграции между пиррольными циклами, так и к переносу на атом металла;

3) способность π -электронной системы порфирина не только к активному взаимодействию с d_{π} -орбиталями атома металла, находящегося в центре макроцикла, но и к образованию связей с атомами металла, находящимися на значительном удалении от плоскости порфирина.

III. ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ С НУКЛЕИНОВЫМИ ОСНОВАНИЯМИ И НУКЛЕОЗИДАМИ

Нуклеиновые основания и нуклеозиды HL реагируют с производными карбонилов металлов, образуя устойчивые комплексы, в которых они обычно связаны с атомом металла с помощью донорно-акцепторных связей $\text{N}\rightarrow\text{M}$ [74, 75].

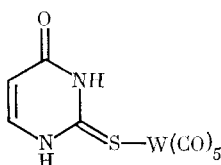
При действии HL на $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$ получены нейтральные пентакарбонильные комплексы $(\text{OC})_5\text{W}(\text{HL})$ (XXI—XXIV). Реакции этого типа идут также с анионами нуклеиновых оснований, в этих случаях образуются заряженные комплексы $[(\text{OC})_5\text{WL}]^-$, выделенные в виде солей с катионами Na^+ или Ph_4As^+ (XXV)—(XXIX). На основании спектральных данных (табл. 1) установлено, что аденин и аденозин координированы с атомом металла не аминогруппой, а атомом азота, входящим в пятичленный гетероцикл. Аналогичная координация предполагается для производных пурина, теофиллина и ксантина, тогда как в тиоурацильных комплексах (XXIV) и (XXIX) основание связано с атомом металла посредством связи $\text{S}\text{—W}$ [74].



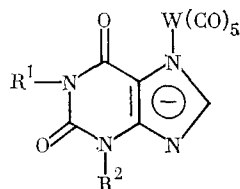
(XXI) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$

(XXII) $\text{R}^1 = \text{NH}_2$, $\text{R}^2 = \text{H}$

(XXIII) $\text{R}^1 = \text{NH}_2$, $\text{R}^2 = \text{рибоза}$



(XXIV)

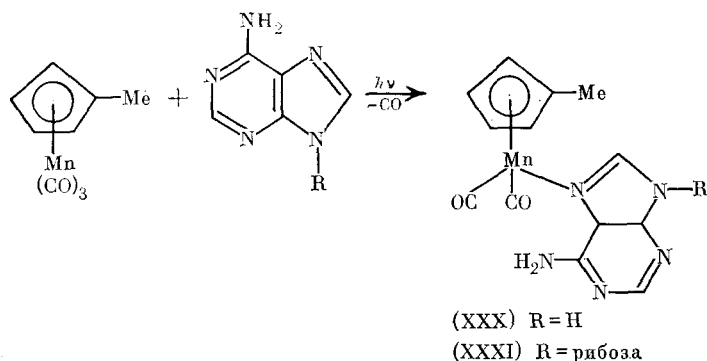


(XXVII) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$

(XXVIII) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$

Анализ ИК-спектров комплексов (XXI)–(XXIII) в области $\nu(\text{CO})$ показывает, что по своим донорно-акцепторным свойствам нуклеиновые основания близки к таким азотсодержащим основаниям Льюиса, как пиридин [76]. Переход от нейтральных комплексов (XXI), (XXII) к ионным (XXV), (XXVIII) практически не влияет на положение частоты типа E , что однозначно свидетельствует о делокализации отрицательного заряда на органической части комплексного аниона. Вместе с тем небольшое понижение частот $\nu(\text{CO})$ типа A_1 в ИК-спектрах ионных комплексов указывает на частичный перенос электронной плотности с гетероцикла на d_{π} -орбитали атома вольфрама.

Этилендиаминовый комплекс молибдена *цис*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{en})$ реагирует с солями аденина, гуанина и теофиллина при 110° с замещением одной CO -группы и образованием ионных комплексов $\text{K}^+[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{en})\text{L}]^-$. Замещение CO -группы происходит также при фотохимических реакциях $(\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ с аденином и аденозином [74].



Повышение частот $\nu(\text{CO})$ в ИК-спектре нуклеозидного комплекса (XXXI) (1910 и 1832 см^{-1}), по сравнению с нуклеиновым соединением (XXX) (1895 и 1825 см^{-1}), указывает на электрооакцепторный характер рибозного фрагмента. Аналогичный вывод можно сделать из сопоставления частот $\nu(\text{CO})$ вольфрамовых комплексов (XXIII) и (XXII) (см. табл. 1).

Биядерный карбонилхлорид родия $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ реагирует с нуклеиновыми основаниями с размыканием хлорных мостиков и образованием монометаллических комплексов $(\text{OC})_2\text{RhCl}(\text{HL})$ (XXXII)–(XLI), ИК-спектры которых приведены в табл. 2 [75].

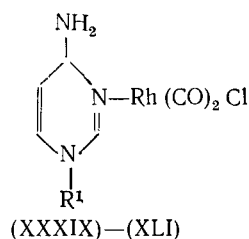
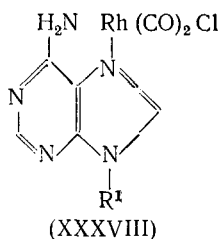
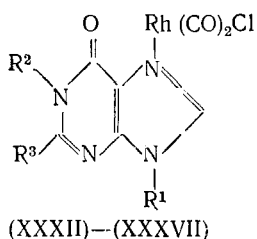
ТАБЛИЦА 2

ИК-Спектры (в EtOH) комплексов типа $\text{ClRh}(\text{CO})_2(\text{LH})$ [75]

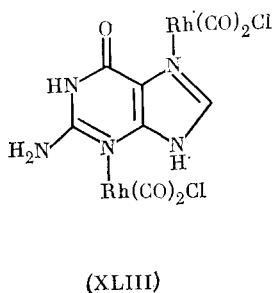
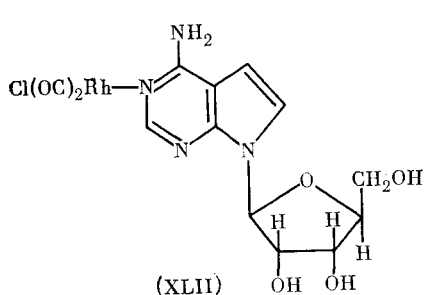
Соединение	Основание				$\nu(\text{CO}), \text{см}^{-1}$
	LH	R ¹	R ²	R ³	
(XXXII)	гипоксантин	H	H	H	2083, 2010
(XXXIII)	9-метилгуанин *	Me	H	NH ₂	2065, 1985
(XXXIV)	инозин	рибоза	H	H	2085, 2015
(XXXV)	гуанозин	рибоза	H	NH ₂	2084, 2013
(XXXVI)	1-метилгуанозин *	рибоза	Me	NH ₂	2065, 1983
(XXXVII)	2', 3' — О-изопропилиденгуанозин **	2', 3' — О-изопропилиденрибоза	H	NH ₂	2088, 2016
(XXXVIII)	аденозин	рибоза	—	—	2074, 2017
(XXXIX)	цитозин	H	—	—	2082, 2010
	метилцитозин	Me	—	—	2083, 2010
	цитидин	рибоза	—	—	2084, 2010

* В ДМСО.

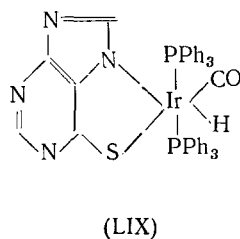
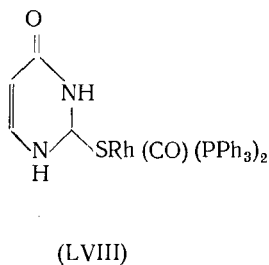
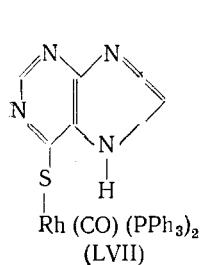
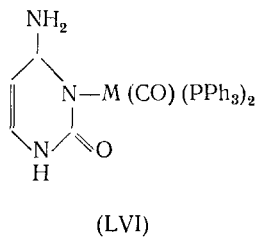
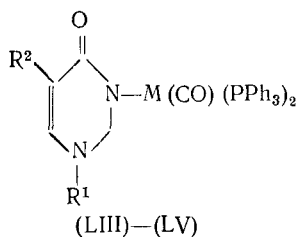
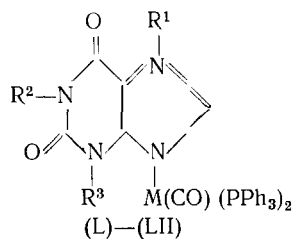
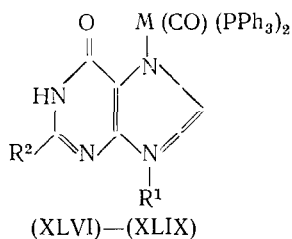
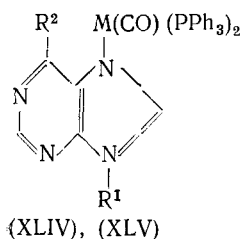
** В CHCl_3 .



Реакцией $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ с 7-дезааденозином (турберцидином) получен комплекс (XLII) с $\nu(\text{CO})$ 2075 и 2000 см^{-1} . При реакции с гуанином образуется биметаллический комплекс с $\nu(\text{CO})$ 2103, 2080, 2040, 2012, 2000 см^{-1} , для которого предложена структура (XLIII) с двумя независимыми группами $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$, связанными с имидазольным и пиримидиновым атомами азота [75].



В реакциях с $\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) анионы нуклеиновых оснований и нуклеозидов L^- ведут себя как одноэлектронные лиганды, замещая атом хлора и образуя нейтральные комплексы $\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}$ (XLIV)–(LVI), свойства которых приведены в табл. 3 [74]. В отличие от комплексов родия, соединения иридия более реакционноспособны и образуют аддукты с кислородом как в растворах, так и в кристаллическом состоянии.



ИК-Спектры (в CHCl_3) соединений типа $\text{M}(\text{Co})(\text{PPh}_3)_2\text{L}$ [74]

Соединение	О нозание				$\nu(\text{CO})$, см^{-1}	
	LH	R ¹	R ²	R ³	M = Rh	M = Ir
(XLIV)	пурин	H	H	—	1992	1980
(XLV)	аденин	H	NH ₂	—	1990	1978
(XLVI)	гипоксантин	H	H	—	—	1975
(XLVII)	инозин	рибоза	H	—	1985	1974
(XLVIII)	гуанин	H	NH ₂	—	1976	1962
(XLIX)	гуанозин	рибоза	NH ₂	—	1985	1974
(L)	ксантин	H	H	H	1989	1977
(LI)	теофиллин	H	Me	Me	1987	1975
(LII)	теобромин	Me	H	Me	1973	—
(LIII)	урацил	H	H	—	1985	1971
(LIV)	уридин	рибоза	H	—	1975	1965
(LV)	тимин	H	Me	—	1983	1967
(LVI)	цитозин	—	—	—	1981	1967

Комплексы $\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}$ (LVII) ($\nu(\text{CO})$ 1986 см^{-1}) и (LVIII) ($\nu(\text{CO})$ 1983 см^{-1}), в которых анионы нуклеиновых оснований присоединены к атому металла атомом серы, получены при действии на $\text{ClRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 6-меркаптопурином калия и 2-тиоурацилом соответственно. Реакцией 6-меркаптопурилата калия с комплексом Васка $\text{ClIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ получен металлгидридный комплекс $\text{HIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}$ (LIX) с $\nu(\text{CO})$ 2047 см^{-1} и $\nu(\text{IrH})$ 2155 см^{-1} , в котором дианион 6-меркаптопурина, по-видимому, является двухэлектронным хелатным лигандом. В нейтральной среде к комплексу Васка присоединяются две молекулы 6-меркаптопурина и образуется $\text{HIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{L}_2$ (LX) ($\nu(\text{CO})$ 2055 см^{-1} , $\nu(\text{IrH})$ 2180 см^{-1}), который при действии КОН отщепляет одну молекулу нуклеинового основания, превращаясь в (LIX). В реакции $\text{ClIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ с 2-тиоурацилом получен комплекс (LXI), в ИК-спектре которого присутствуют две полосы $\nu(\text{CO})$ при 2055 и 2034 см^{-1} [74]. Судя по высоким значениям частот $\nu(\text{CO})$, это соединение также является гидридом $\text{HIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, а наличие в ИК-спектрах двух полос $\nu(\text{CO})$, вероятно, связано с образованием в ходе реакции различных изомеров (LXI).

В заключение этого раздела можно отметить, что, несмотря на ограниченность имеющихся в настоящее время данных, использование металлкарбонильных комплексов оказалось полезным для получения дополнительной информации об активных центрах пуриновых и пиримидиновых оснований и об электронных донорно-акцепторных свойствах мономерных фрагментов нуклеиновых кислот.

IV. МЕТАЛЛКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С АМИНОКИСЛОТНЫМИ И ПЕПТИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Комплексы металлов с аминокислотами и пептидами уже более 100 лет служат в качестве моделей продуктов реакций металлов с белками и моделей биологических систем, в которых свойства белков модифицированы присоединенными к ним атомами металлов [2, 77, 78]. Синтез и изучение свойств металлоорганических соединений, содержащих аминокислотные и пептидные лиганды, открывает новые возможности для установления механизма взаимодействия белковых систем с атомами переходных металлов [79, 80].

В настоящее время известны три типа производных карбониллов металлов, в состав которых входят аминокислотные и пептидные фрагменты:

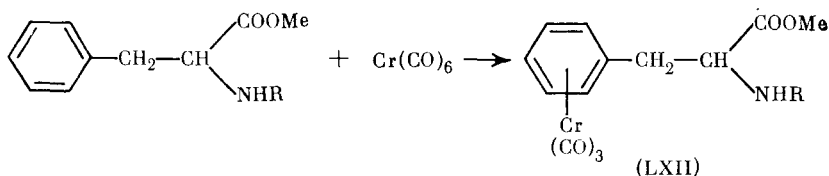
- 1) π -комплексы на основе аминокислот и пептидов;
- 2) соединения, образующиеся в результате конденсации аминокислот с лигандом у атома металла;

3) металлкарбонильные комплексы, образованные за счет координации атома металла с функциональными группами аминокислот и пептидов.

1. π -Комплексы на основе аминокислот и пептидов

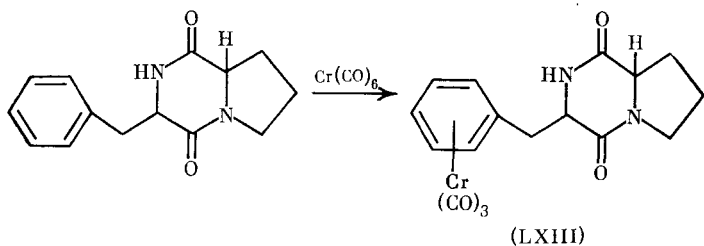
К этому классу соединений относятся аминокислоты и пептиды, в боковую цепь которых включен металлорганический фрагмент.

Недавно было установлено [81], что производные ароматических аминокислот с защищенными карбоксильной и аминогруппами легко реагируют с гексакарбониллом хрома в эфирных или водно-тетрагидрофурановых средах, образуя соответствующие η^6 -аренхромтрикарбонильные комплексы.



Производные фенилаланина (LXII) термически стабильны: R=CHO, т. пл. 90°; R=CMeO, т. пл. 99°; R=C(*трет*-Bu)O, т. пл. 130°. Аналогичные реакции с производными триптофана и тирозина приводят к образованию менее устойчивых соединений.

Устойчивые π -комплексы (LXIII) получены при реакциях $\text{Cr}(\text{CO})_6$ с диастереомерными циклическими пептидами, в состав которых включен фенилаланиннатный фрагмент, причем рацемизации пептидов в ходе этих реакций не наблюдается.



$L, L, [\alpha]_D -73,6^\circ$

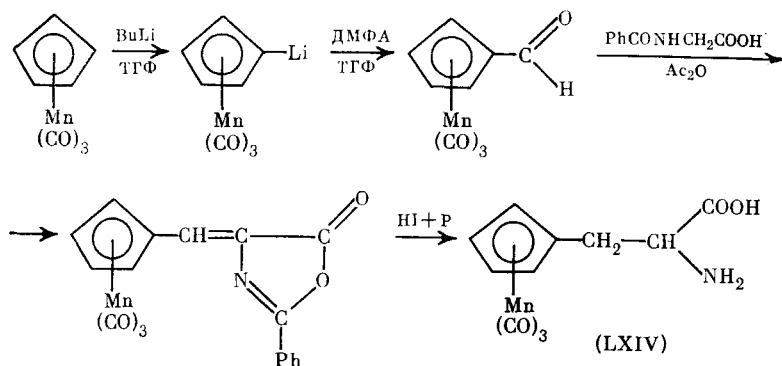
$L, L, [\alpha]_D -90,4^\circ$, т. пл. 228°

$L, D, [\alpha]_D +51,2^\circ$

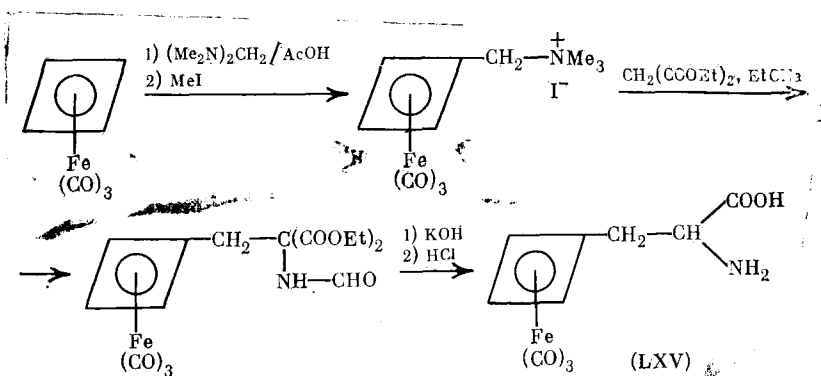
$L, D, [\alpha]_D +57,6^\circ$, т. пл. 248°

Вероятно, реакции образования π -ареновых производных карбониллов металлов могут служить хорошим тестом на присутствие ароматических циклов в различных природных соединениях.

Металлорганические аминокислоты могут быть получены и непосредственно из соответствующих π -комплексов переходных металлов. Так, исходя из η^5 -циклопентадиенилмарганецтрикарбонила, был синтезирован цимантренилаланин (LXIV), выход 60%, т. пл. 230° [82].



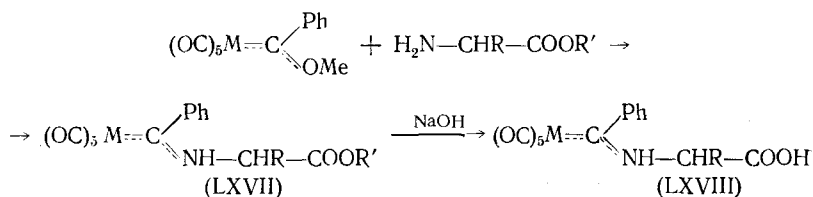
Другой метод был применен [82] для получения (η^4 -циклобутаденилаланин)железотрикарбонила (LXV), выход 30% т. пл. 220° (с разложением).



Металлкарбонильные аминокислоты, по-видимому, по своим свойствам будут близки к обычным ароматическим аминокислотам. Ранее было установлено, что некарбонильный аналог этих соединений, ферроценилаланин (η^5 -C₅H₅)Fe[η^5 -C₅H₄-CH₂CH(NH₂)COOH] (LXVI), синтезированный по методу [83], близкому к методу получения (LXV), во многих реакциях ведет себя так же, как фенилаланин. Он вступает в метаболические реакции гидроксирования и сочетания с глюконовой кислотой [84, 85], может принимать участие в реакциях пептидного синтеза [86]. Осуществлено внедрение (LXVI) в такие природные пептиды, как энкефалин и брадикинин [82, 87]. Аренкарбонильные комплексы переходных металлов во многих отношениях близки к производным ферроцена, однако благодаря наличию в них групп M—CO существенно облегчается контроль за поведением этих соединений в различных процессах. В связи с этим представляется целесообразным использование металлкарбонильных аминокислот в качестве меток в белковых молекулах.

2. Соединения, образующиеся в результате конденсации аминокислот с лигандом у атома металла

Среди соединений этого типа наиболее изучены пентакарбонилкарбеновые производные металлов VI группы, полученные Фишером и Вайсс [88–90] в результате конденсации сложных эфиров аминокислот с фенил(метокси)карбенпентакарбонилами хрома и вольфрама:



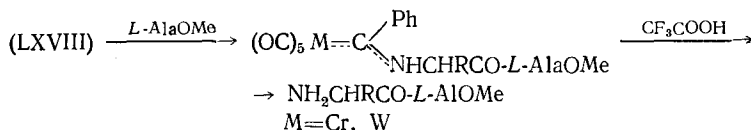
Образование комплексов легко идет при 20° в эфире. Соединения (LXVII) и (LXIII) — легкоплавкие кристаллические или маслообразные вещества, устойчивые на воздухе, хорошо растворимые в полярных органических растворителях (табл. 4). Эфирные группы в (LXVII) легко смыляются при действии щелочей, и образующиеся кислоты (LXVIII) способны принимать участие в реакциях синтеза пептидов. В результате ряда последовательных реакций конденсации (LXVIII) с эфирами аминокислот в присутствии N-гидроксисукцинимид и дициклогексилкарбодиимида получены ди-, три- и тетрапептидные комплексы, которые разлагаются при действии CF₃COOH при комнатной температуре с выделе-

Аминокислотные и пептидные карбеновые комплексы металлов группы
типа $(OC)_5M[C(Ph)(NHCHRCOX)]$ [88—90]

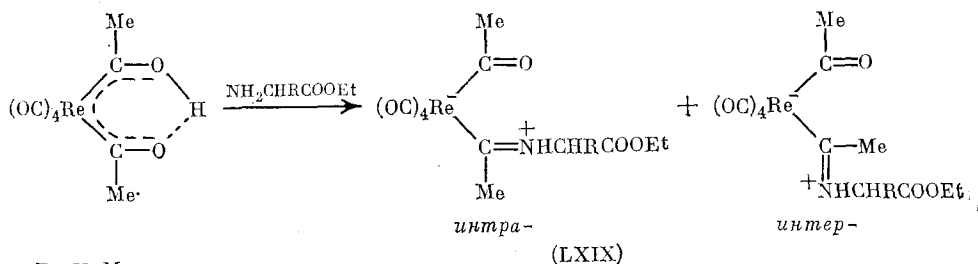
NHCHRCOX	Выход, %	Т. пл., °	$[\alpha]_{589}^{20}$, °
$M = Cr$			
GlyOH	79	106—109	—
GlyOMe	66	55—72*	—
GlyOEt	97	—	—
L-AlaOH	87	77—82	+16
L-AlaOMe	87	87—88*	+13
L-ValOMe	70	75—78	—94
L-MetOMe	92	70—74	—77
L-SerOMe	76	135—145*	—35
L-PheOMe	87	—	—
L-ProOMe	78	86—89	—63
L-Glu(OMe) ₂	94	113—115	—95
Gly-GlyOH	98	120*	—
Gly-GlyOMe	67	105—106	—
L-Ala-L-AlaOMe	79	93—104*	—15
L-Leu-L-LeuOMe	82	143—145*	—98
L-Ala-L-Ala-L-AlaOMe	82	120*	—50
L-Ala-L-Ala-L-Ala-L-ProOMe	63	82—86	—48
Gly-L-Ala-L-Pro-GlyOMe	79	103—108*	—50
$M = W$			
GlyOH	86	113—115*	—
GlyOMe	63	70—73	—
L-LeuOMe	77	86—108*	—52
Gly-L-ValOMe	75	139—145*	—22

* С разложением.

нием свободного пептида:

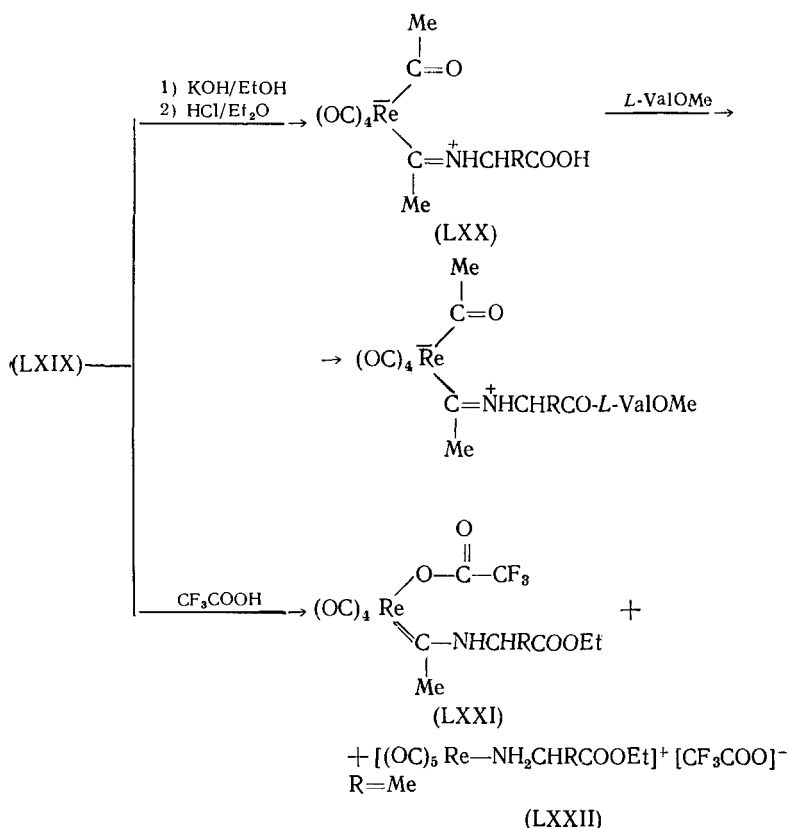


Ренийорганический аналог ацетилацетона, тетракарбонилренаацетилацетон, реагирует с эфирами аминокислот в CH_2Cl_2 с образованием изомеров соответствующих биполярных комплексов (LXIX):



R = H, Me

Кристаллическая структура *интер*-изомера (LXIX), R=H, показана на рис. 1. Гидролиз (LXIX) приводит к образованию соответствующих кислот (LXX), которые способны участвовать в дальнейших реакциях конденсации с эфирами аминокислот. Комплексы (LXIX) и (LXX) значительно устойчивее родственных соединений хрома и вольфрама (LXVII), (LXVIII). При действии CF_3COOH на (LXIX) образуется нейтральный карбеновый комплекс (LXXI) и ионный комплекс (LXXII), в котором молекула этилаланината координирована аминогруппой с атомом металла [91].



Известны примеры присоединения аминокислот и пептидов к кластерным соединениям переходных металлов, содержащим активный атом углерода. При взаимодействии ионного комплекса $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCO}]^+[\text{PF}_6]^-$

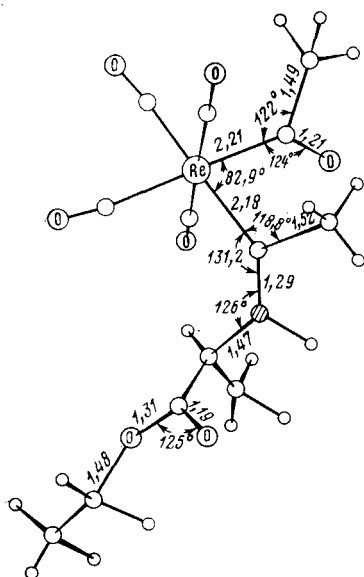


Рис. 1

Рис. 1. Структура *интер-цис*- $(\text{OC})_4\text{Re}[\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{C}(\text{Me})(\text{L-AlaOEt})]$ [91]

Рис. 2. Структура η^5 -циклопентаденилди-карбонил-(*L*-серинато) молибдена, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-SerO})$ [100]

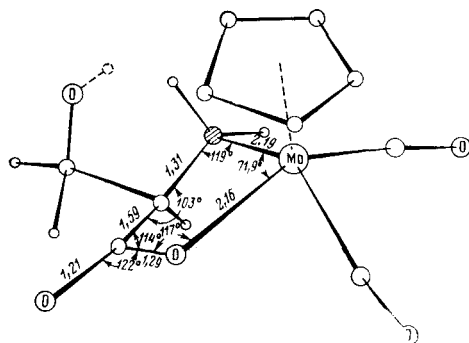
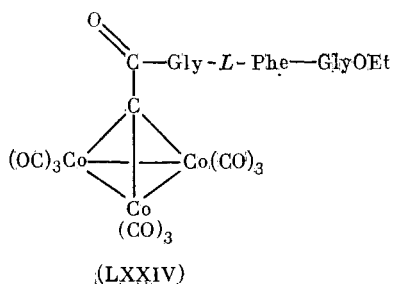
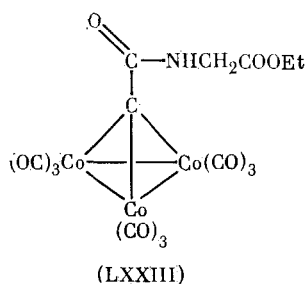
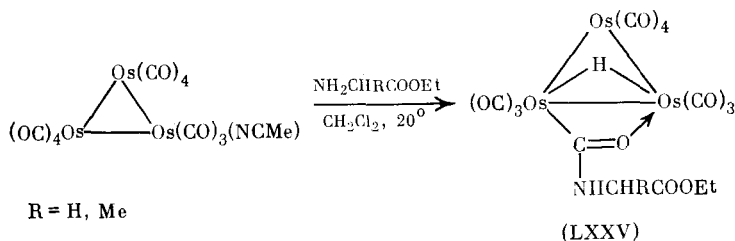


Рис. 2

с этиловым эфиром глицина в CH_2Cl_2 получено нейтральное карбамидное соединение (LXXIII) с т. пл. 117° . С помощью аналогичной реакции синтезирован трипептидный комплекс (LXXIV) [92].



Реакцией $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ с эфирами глицина и аланина получены карбамидные хиральные комплексы (LXXV) [93].



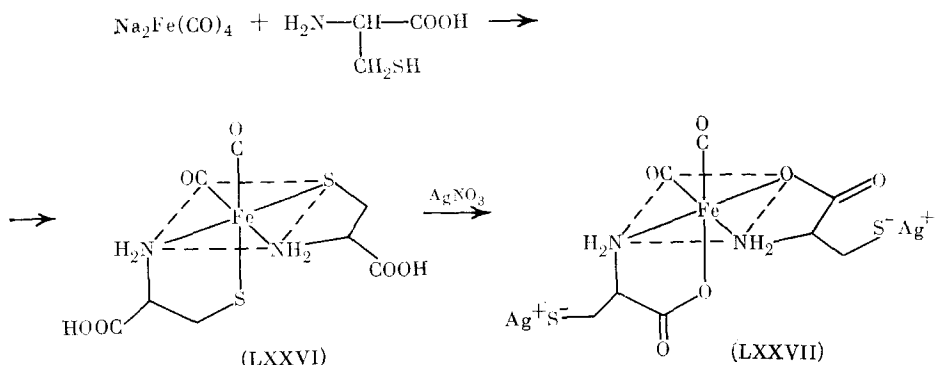
С помощью дейтерированных по атому азота эфиров аминокислот установлено, что образование гидридного мостика в (LXXV) происходит в результате переноса водорода из аминогруппы.

3. Металлкарбонильные комплексы, образованные за счет координации атома металла с функциональными группами аминокислот и пептидов

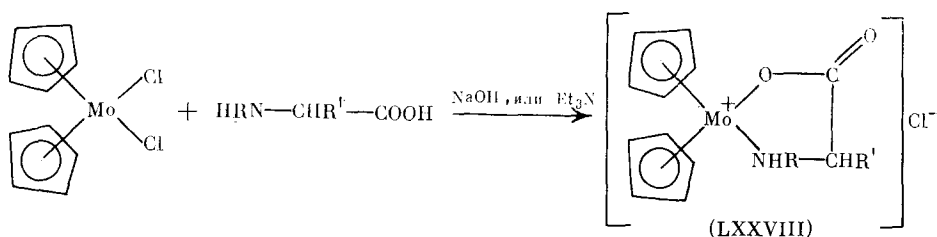
Наиболее изученным классом металлорганических аминокислотных соединений являются комплексы, в которых аминокислотные фрагменты непосредственно связаны своими функциональными группами с атомом металла. В этих соединениях аминокислоты могут выступать в качестве либо монодентатных одно- (при координации карбоксильным кислородом) или двухэлектронных (при координации аминогруппой) заместителей, либо как трехэлектронные хелатные или мостиковые лиганды. Координация функциональных групп аминокислот с атомами металлов происходит сравнительно легко, и проблема синтеза металлорганических аминокислотных комплексов сводится в основном к проблеме выбора растворителя, в котором одинаково хорошо растворялись бы как аминокислоты, так и исходные металлорганические соединения.

Первый аминокислотный металлкарбонильный комплекс — бис-(цистеинато)дикарбонилжелезо синтезирован еще в 1983 г. [94], однако его строение было установлено лишь в конце 1960-х гг. после проведения детальных спектральных исследований [95, 96]. Красный кристаллический продукт (LXXVI), полученный при взаимодействии цистеина с $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, содержит хелатные аминокислотные лиганды, координированные с атомом железа аминогруппой и атомом серы. Наличие в ИК-спектре (LXXVI) полос при 1717 и 1690 см^{-1} указывает на присутствие в этом комплексе свободных групп COOH . Обработка растворов (LXXVI) солями серебра приводит к перегруппировке хелатных лигандов, и в образующемся зеленом комплексе (LXXVII) цистеинатные группы связаны с атомом железа атомами азота и кислорода: $\nu(\text{COO})$ 1608 и 1417 см^{-1} . Повышение частот валентных колебаний CO-групп при атоме железа, происходящее при изменении координации аминокислотного лиганда: $\nu(\text{CO})$ 2030 и 1978 см^{-1} для (LXXVI) и 2050 и 1990 см^{-1} для (LXXVII) — однозначно свидетельствует о более акцепторном ха-

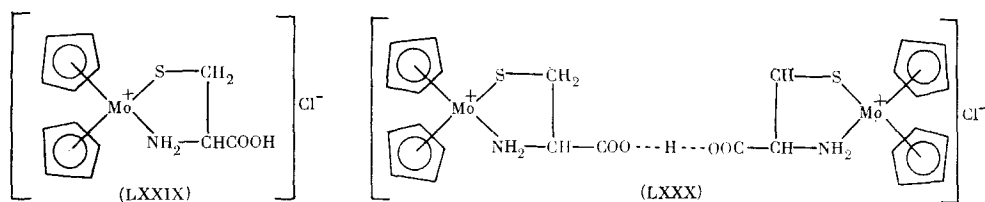
рактуре карбоксилатной группы по сравнению с сульфидной.



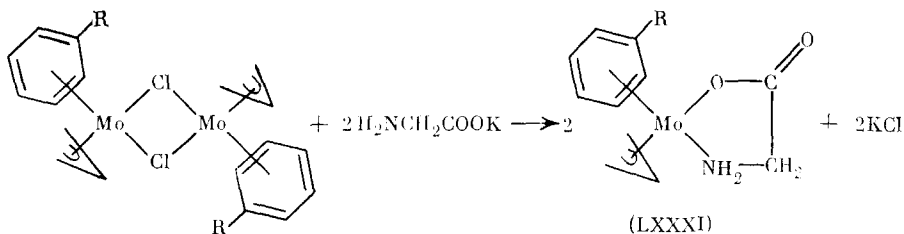
Металлорганические аминокислотные комплексы молибдена впервые синтезированы, исходя из дициклопентадиенилмолибдендихлорида [97].



где $\text{HRNCHR}'\text{CO} = \text{Gly}, L\text{-Ala}, L\text{-Phe}, L\text{-Val}, L\text{-Leu}, L\text{-Ile}, L\text{-Pro}, L\text{-Met}, L\text{-Ser}, \text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CO}, \text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$. Комплексы (LXXVIII) — стабильные на воздухе кристаллические вещества, устойчивые к действию сильных кислот. Изучение спектров ПМР этих соединений показало, что атомы водорода у α -атомов С легко обмениваются с D_2O в слабощелочных растворах. При действии цистеина на Cr_2MoCl_2 образуются два продукта: мономер (LXXIX) и димер (LXXX), в которых цистеинатные лиганды координированы с атомом Мо сульфидной и аминогруппами. Реакция Cr_2MoCl_2 с цистином сопровождается разрывом S—S-связи и приводит к получению (LXXIX).



Красные кристаллические глицинатные комплексы (LXXXI), $\text{R} = \text{H}$ или Me , были получены при действии глицината калия на бис-(η^6 -бензол- η^3 -аллилмолибденхлорид) [98]:



В отличие от дициклопентадиенильных соединений (LXXVIII), комплексы (LXXXI) разлагаются кислотами с выделением пропена.

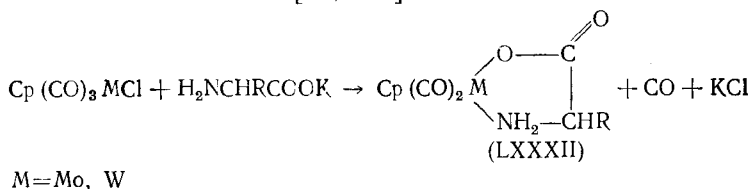
Хелатные аминокислотные производные молибдена и вольфрама [99—101]

Соединение	Т., пл., °	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{COO})$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{OH})$
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{GlyO})$	240	1965, 1864	1610	3224, 3110	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{SarO})$	210	1965, 1865	1630	3180	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{N}, \text{N}-\text{Me}_2\text{GlyO})$	205	1967, 1870	1660	—	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-AlaO})$	230	1964, 1865	1610	3220, 3110	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-2-MeAlaO})$	225	1963, 1865	1608	3223, 3132	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-ValO})$	235	1962, 1865	1630	3225, 3110	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-SerO})$	250	1965, 1865	1625	3270, 3140	3400
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-TreO})$	250	1965, 1865	1625	3280, 3220, 3105	3500
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{D-TreO})$	250	1965, 1865	1625	3280, 3220, 3105	5300
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-HisO})$	190	1967, 1870	1615	3220, 3203	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-PheO})$	205	1965, 1865	1635	3220, 3105	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-N-PhCH}_2\text{PheO})$	175	1967, 1870	1632	3090	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-ProO})$	210	1963, 1865	1613	3145	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{D-ProO})$	210	1963, 1865	1613	3245	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-LysO})$	230	1965, 1865	1630	3220	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-GluO})$	150	1964, 1864	1630	3220, 3105	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-S-MeCysO})$	165	1967, 1867	1636	—	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-CysO})\text{Li}$	146	1947, 1850	1600	—	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-CysOMe})$	55*	1955, 1852	—	—	—
$\text{Ind}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{L-AlaO})$ **	—	1965, 1870	1617	3210, 3110	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{W}(\text{SarO})$	209	1948, 1844	1640	3190, 3120	—
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{W}(\text{L-AlaO})$	240	1945, 1840	1620	3220, 3110	—
$(\text{MeC}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{W}(\text{L-AlaO})$	210	1942, 1840	1637	3220, 3133	—

* С разложением.

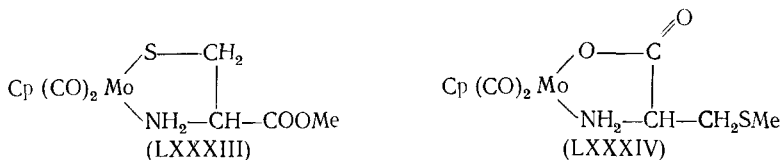
** Ind = η^5 -инденил.

Аналогичный подход был использован для синтеза η^5 -циклопентадиенилдикарбонильных комплексов молибдена и вольфрама с хелатными аминокислотными лигандами [99, 100]:



Комплексы (LXXXII) (табл. 5) — сравнительно устойчивые кристаллические вещества, растворимые в полярных органических растворителях. В связи с тем, что атом металла в этих соединениях хирален, комплексы существуют в виде двух стереомеров, которые можно разделить хроматографически. Строение одного из таких комплексов, установленное рентгеноструктурным анализом, показано на рис. 2[100].

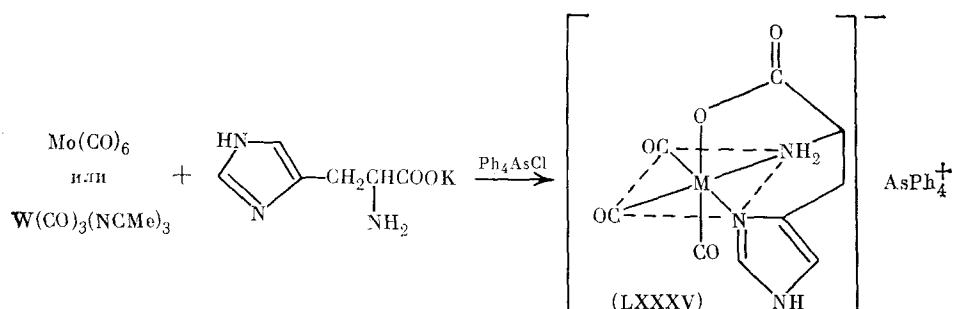
Цистеин и его метиловый эфир реагируют с $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MoCl}$ с образованием комплексов (LXXXIII) с хелатным N,S-циклом, однако аналогичная реакция с S-метицистеином приводит к получению соединения (LXXXIV) с лигандом, координирующимся через атомы N и O [100, 101]:



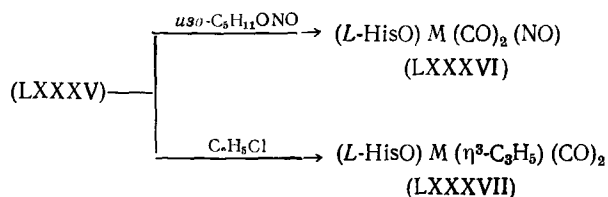
Так же как и в случае цистеинатных комплексов железа (LXXVI) и (LXXVII), в ИК-спектрах производных молибдена наблюдается существенное повышение частот $\nu(\text{CO})$ при переходе от комплексов с N,S-координацией лиганда к N,O-изомерам: 1947 и 1850 см^{-1} для (LXXXIII) и 1967 и 1867 см^{-1} для (LXXXIV) соответственно. Таким образом, на основании ИК-спектров карбонильных комплексов в области $\nu(\text{CO})$

можно легко установить способ координации цистеинатного фрагмента с атомом металла.

Реакции $\text{Mo}(\text{CO})_6$ или $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$ с гистидинатом калия в спиртовых растворах приводят к образованию ионных трикарбонильных комплексов (LXXXV), в которых гистидинат-анион является пятиэлектронным тридентатным лигандом. Действуя на них изоамилнитритом или бромистым аллилом, можно получить нейтральные дикарбонильные гистидинатные соединения (LXXXVI) и (LXXXVII) соответственно [102].

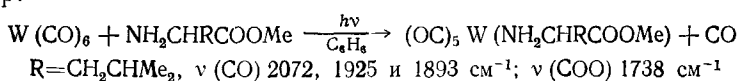


$\text{M} = \text{Mo}$, $\nu(\text{CO})$ 1895, 1763, 1730 cm^{-1} ; $\text{M} = \text{W}$, $\nu(\text{CO})$ 1877, 1737 cm^{-1}



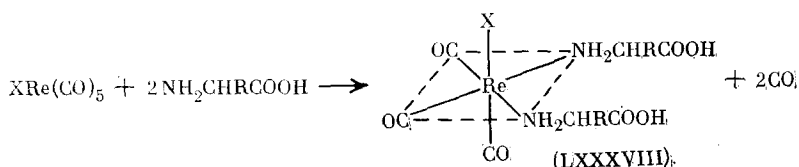
(LXXXVI), $\text{M} = \text{Mo}$, $\nu(\text{CO})$ 2014, 1913 cm^{-1} ; (LXXXVII), $\text{M} = \text{Mo}$, $\nu(\text{CO})$ 1937, 1846 cm^{-1} ;
 $\text{M} = \text{W}$, $\nu(\text{CO})$ 1927, 1837 cm^{-1}

Пентакарбонильные комплексы вольфрама с аминокислотными лигандами, связанными с атомом металла только аминогруппой, малоустойчивы. Их можно получить [103] при облучении УФ-светом гексакарбонила вольфрама и эфиров аминокислот в неполярных растворителях, например:



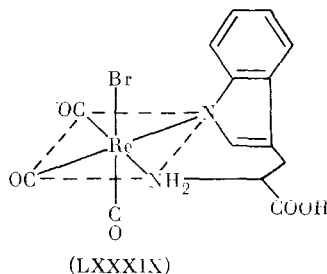
С помощью фотохимической реакции между $\text{W}(\text{CO})_6$ и глицилглицином получен дипептидный пентакарбонильный комплекс $(\text{OC})_5\text{W-Gly-GlyOH}$, разлагающийся при нагревании выше 80° [103]. В полярных растворителях аминокислотные соединения типа $(\text{OC})_5\text{WL}$ легко отщепляют молекулу лиганда.

Подробно изучены реакции аминокислот и их производных с карбонильными комплексами рения. При кипячении пентакарбонилгалогенидов рения и α -аминокислот в диоксане образуются устойчивые бис-аминокислотные комплексы (LXXXVIII) с фациальным расположением некарбонильных лигандов у атома металла [104—107]:

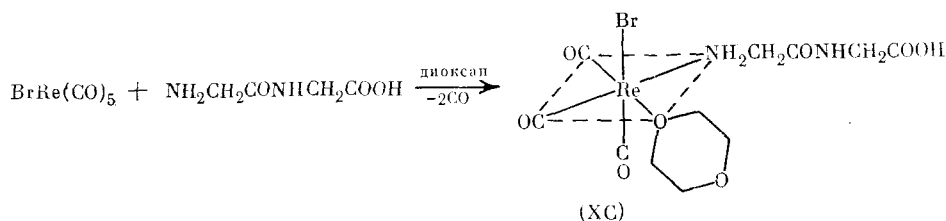


где $\text{NH}_2\text{CH(R)COOH} = \text{GlyOH}$, $D, L\text{-AlaOH}$, $D, L\text{-LeuOH}$, $D, L\text{-ValOH}$, $D, L\text{-}\beta\text{-Ph-}\alpha\text{-AlaOH}$, $D, L\text{-}\beta\text{-2-тиенил-}\alpha\text{-аланин}$. Соединения такого же типа получены с некоторыми β -аминокислотами: $\beta\text{-AlaOH}$, $D, L\text{-}\beta\text{-Ph-}\beta\text{-AlaOH}$ и $D, L\text{-}\beta\text{-2-тиенил-}\beta\text{-аланином}$ [104–107]. Аналогичные соединения марганца образуются при реакциях карбонилгалогенидов марганца с GlyOH и AlaOH [108]. Изучение кинетики образования комплексов (LXXXVIII) показало, что реакция идет преимущественно по диссоциативному механизму, и скорость ее определяется скоростью диссоциации CO.

Взаимодействием BrRe(CO)_5 с триптофаном получен моноаминокислотный комплекс (LXXXIX), в котором молекула триптофана координирована с атомом рения как аминогруппой, так и индолильным атомом азота [106].



Реакции BrRe(CO)_5 с цистеином и треонином привели к образованию комплексов типа (LXXXVIII), в которых эти потенциально тридентатные аминокислоты координированы с атомом металла только аминогруппами [109]. При взаимодействии BrRe(CO)_5 с глицилглицином в кипящем диоксане также происходит выделение двух молекул CO, однако в состав образующегося комплекса (XC) входит только одна молекула дипептида, координированная аминогруппой, а второе вакантное место занимает молекула растворителя [110, 111].

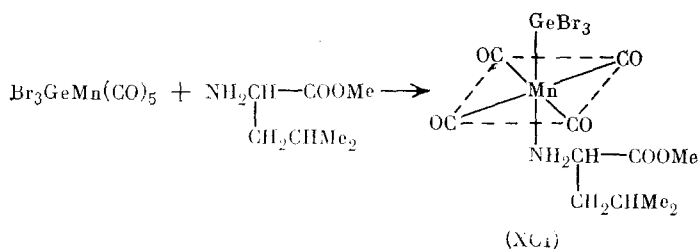


По-видимому, определенную роль в стабилизации комплекса (XC) играет дополнительное взаимодействие между пептидной CONH-группой и атомом рения. Невозможность присоединения второго глицилглицинового лиганда к атому металла вряд ли обусловлена стерическими препятствиями, поскольку гораздо более объемистая β -индолилуксусная кислота образует при аналогичной реакции с BrRe(CO)_5 дисамещенный продукт типа (LXXXVIII) [107]. Вероятно, подход второй молекулы дипептида к атому рения в комплексе (XC) затруднен из-за чисто электростатических факторов.

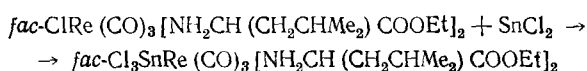
Комплексы (LXXXVIII) — (XC) — желтые маслообразные или твердые аморфные вещества, устойчивые к действию кислорода и воды. В то же время они гигроскопичны и легко образуют сольваты как с водой, так и с полярными органическими растворителями, такими, как диоксан, спирты, ацетон и др. Водные растворы комплексов имеют кислую реакцию и титруются щелочами. В ИК-спектрах соединений (LXXXCVIII) — (XC) в полярных органических растворителях наблюдаются полосы поглощения свободной группы COOH в области $1730\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ и три интенсивные полосы $\nu(\text{CO})$ около $2030, 1910$ и 1890 см^{-1} ,

свидетельствующие о фациальной конфигурации СО-групп, связанных с атомом рения.

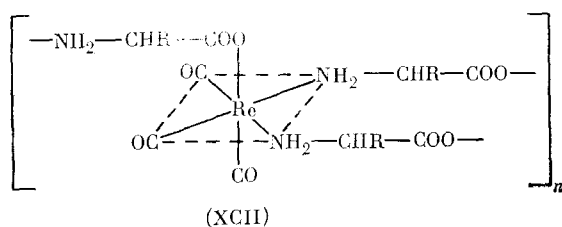
Введение к атому металла сильного π -акцепторного заместителя ослабляет связь $M-CO$ в *транс*-положении к этому заместителю и способствует замещению этой карбонильной группы на n -донорные лиганды. Так, при действии метилового эфира лейцина на $Br_3GeMn(CO)_5$ получен малоустойчивый биметаллический комплекс (XCI) с *транс*-конфигурацией некарбонильных лигандов, в ИК-спектре которого наблюдаются две полосы $\nu(CO)$ при 2082 и 2002 cm^{-1} , характерные для локальной симметрии D_{4h} группы $M(CO)_4$ [112]



Однако при действии эфиров аминокислот на станильные производные карбонила рения $X_3SnRe(CO)_5$ ($X=Cl, Br$) происходит разрыв связи $Sn-Re$ и образуются дизамещенные карбонилгалогенидные соединения типа (LXXXVIII) [113]. Вероятно, в этих случаях реакция идет через промежуточные ионные комплексы $[(OC)_5ReNH_2CHRCOOR']^+[SnX_3]^-$, подобные рассмотренному выше комплексу (LXIX). Устойчивое аминокислотное соединение со связью $Sn-Re$ удалось получить при действии $SnCl_2$ на бис-этиллейцинатное производное карбонилхлорида рения [113]:

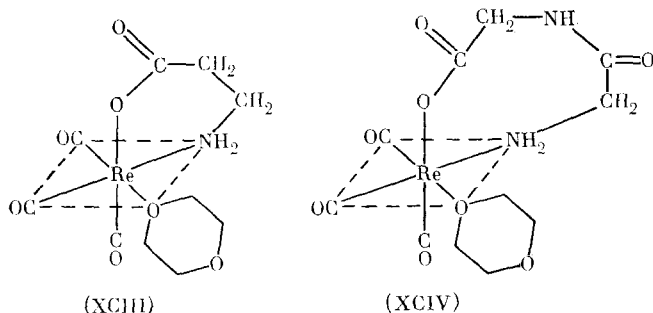


При взаимодействии солей α -аминокислот с пентакарбонилбромидом рения или при действии KOH на растворы комплексов (LXXXVIII) происходит замещение атома брома и образуются полимерные соединения (XCII), в которых аминокарбоксилатные фрагменты служат мостиками между атомами металла [104, 114].



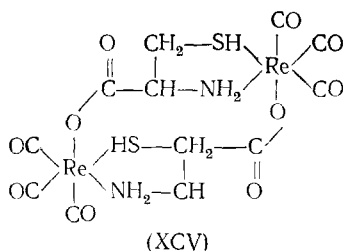
Это твердые аморфные вещества, размягчающиеся при 70–120°, хорошо растворимые в ТГФ, $CHCl_3$, ацетоне и спиртах. Криоскопическое определение молекулярного веса *D, L*- α -фенилаланинатного производного, проведенное в диоксане, показало, что число звеньев n в полимерной молекуле близко к четырем. ИК-Спектры комплексов (XCII) аналогичны спектрам соединений (LXXXVIII), но вместо полосы группы $COOH$ в области 1730 cm^{-1} в них наблюдаются полосы колебаний связанной COO -группы около 1650 и 1400 cm^{-1} .

При реакциях $BrRe(CO)_5$ с солями β -аланина и глицилглицина образуются труднорастворимые в органических растворителях кристаллические хелатные комплексы (XCIII) и (XCIV) соответственно [104, 105, 110, 111].



В небольших количествах комплекс (XCIII) образуется также при непосредственном взаимодействии между $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ и β -аланином в кипящем диоксане. В то же время реакции $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ с солями β -аминокислот, содержащих ароматический заместитель (фенил- или 2-тиенил) у β -атома углерода, приводят только к полимерным продуктам типа (XCII).

При действии *D, L*-цистеината калия на $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ получен [109] светло-коричневый аморфный продукт (XCV), хорошо растворимый в полярных органических растворителях. Растворы этого соединения не титруются ни щелочами, ни кислотами, и комплекс инертен по отношению к действию нуклеофильных реагентов. Определение молекулярного веса (криоскопия в диоксане) показало, что он является димером. На основании этих данных, а также анализа ИК-спектров сделано предположение, что в (XCV) все функциональные группы аминокислотного лиганда связаны с атомом металла.

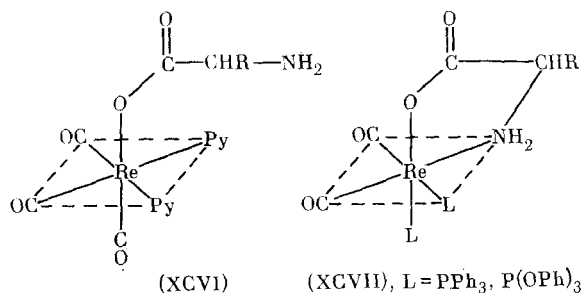


В результате аналогичной реакции $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ с калиевой солью *D, L*-треонина получен бесцветный тетрамер $\{(\text{OC})_3\text{ReNH}_2\text{CH} \times [\text{CH}(\text{Me})\text{OH}]\text{COO}\}_4$, растворы которого обладают щелочной реакцией. Вероятно, в этом соединении не все аминогруппы связаны с атомами металла.

Связи $\text{Re}-\text{N}$ в аминокислотных производных карбонила рения сравнительно непрочны и легко разываются в присутствии более сильных оснований Льюиса $\text{L}=\text{Py}$, PPh_3 или $\text{P}(\text{OR})_3$. Действие L на соединения типа (LXXXVIII) приводит к выделению свободных аминокислот и образованию комплексов $\text{BrRe}(\text{CO})_3\text{L}_2$, строение которых зависит как от природы L , так и от особенностей аминокислотных лигандов [104, 107, 115]. При реакциях с пиридином во всех случаях образуется *цис*- $\text{BrRe}(\text{CO})_3(\text{Py})_2$, а с $\text{P}(\text{OPh})_3$ получается *транс*- $\text{BrRe}(\text{CO})_3 \times [\text{P}(\text{OPh})_3]_2$. Направление реакций (LXXXVIII) с PPh_3 зависит от пространственных особенностей аминокислотных лигандов. При действии PPh_3 на комплексы (LXXXVIII) с небольшими аминокислотными лигандами, такими, как глицин или β -аланин, образуется *цис*- $\text{BrRe} \times (\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$, тогда как с более объемистыми аминокислотами, например валином или лейцином, — *транс*- $\text{BrRe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$. В промежуточных случаях (α -аланин, β -фенил- β -аланин, треонин) получена смесь *цис*- и *транс*-изомеров $\text{BrRe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$. Чувствительность реакции (LXXXVIII) с PPh_3 к пространственным эффектам аминокислотных лигандов очень высока: замена фенильного радикала в β -фенил- α -аланине на 2-тиенильную группу приводит к изменению геометрии продукта замещения. Эти результаты открывают возможность использования

аминокислотных производных карбониллов металлов для целенаправленного синтеза комплексов заданного строения.

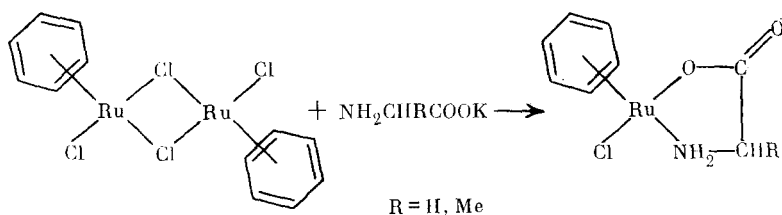
Строение комплексов, образующихся при действии нуклеофилов на полимерные соединения (XCII) также зависит от природы L [114, 115]. Пиридин разрывает связи Re—N, и получающиеся при этом мооядерные продукты (XCVI) содержат аминокарбоксилатный фрагмент, координированный с атомом металла только атомом кислорода.



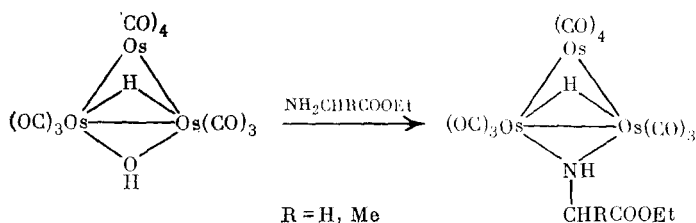
Комплексы (XCVI) — бесцветные кристаллические вещества с т. пл. $>200^\circ$ хорошо растворимы в полярных органических растворителях и воде. Водные растворы имеют щелочную реакцию и титруются HCl. В ИК-спектрах наблюдаются три интенсивные полосы $\nu(\text{CO})$ в интервале $2030\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{COO})$ при 1645 и 1390 см^{-1} . Превратить соединения (XCVI) в хелатные комплексы не удалось даже при длительном кипячении в диоксане.

Напротив, реакции (XCII) с PPh_3 и P(OPh)_3 , т. е. с нуклеофилами, обладающими заметной π -акцепторной способностью, приводят к образованию хелатных дикарбонильных комплексов (XCVII) — кристаллических продуктов, растворимых в полярных органических растворителях, но нерастворимых в воде. Из соединений (XCII) с β -аминокислотными лигандами, а также при действии P(OPh)_3 на $\text{BrRe(CO)}_3 \times (\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$ получены комплексы типа (XCVII) с шестичленными хелатными циклами. В ИК-спектрах всех комплексов (XCVII) наблюдается по две полосы $\nu(\text{CO})$ при 1940 и 1860 см^{-1} для $\text{L}=\text{PPh}_3$ или 1965 и 1880 см^{-1} для $\text{L}=\text{P(OPh)}_3$ и полосы $\nu(\text{COO})$ при 1640 и 1400 см^{-1} [114].

Аминокислотные производные металлов VIII изучены меньше. Сообщалось [116] о получении η^6 -бензольных комплексов рутения с хелатными глицинатным и аланинатным лигандами:



При действии этиловых эфиров глицина и α -аланина на $\text{HOs}_3(\text{OH}) \times (\text{CO})_{10}$ образуются соединения с необычной мостиковой имидной группой [93, 117]:



Реакциями аминокислот с биядерным карбонилхлоридом родия $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ в бензоле получен [118–120] ряд моноядерных кристаллических дикарбонильных комплексов с хелатными аминокарбо-

ксилатными лигандами $(\text{OC})_2\text{Rh} - \text{NHR} - \text{CHR}'\text{COO}$ (XCVIII), где $\text{NHRCHR}'\text{COOH} = \text{GlyOH}$, $L\text{-AlaOH}$, $\beta\text{-AlaOH}$, $DL\text{-}$ и $L\text{-LeuOH}$, $L\text{-HisOH}$, $L\text{-TryOH}$, SarOH , $D, L\text{-}$ и $L\text{-Pheon}$, а также $n\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{-NHCH}_2\text{COOH}$. Обнаружено, что эти соединения легко реагируют с тетрацианоэтиленом, образуя аддукты 1:1. Нуклеофилы $\text{L} = \text{первичные амины}$, 2,2'-дипиридил и $o\text{-фенантролин}$ замещают в комплексах (XCVIII) обе CO-группы, тогда как при действии на них $\text{L} = \text{PPh}_3$ или AsPh_3 в бензоле или ацетоне происходит замещение только одной CO-группы

и образуются монокарбонильные соединения $\text{L}(\text{CO})\text{Rh} - \text{NHRCHR}'\text{COO}$ (XCIX). Комплексы (XCIX) можно также получить, действуя аминокислотами на смесь $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и PPh_3 в бензоле в атмосфере CO. Реакции (XCVIII) с PPh_3 в хлороформе приводят к отщеплению аминокислотных лигандов и образованию $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_2$, аналогичный результат получается при пропускании газообразных HCl или HBr над твердыми комплексами (XCIX). В то же время при барботировании га-

зообразного хлора через суспензию $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{CO})\text{Rh} - \text{NH}_2\text{CHR}'\text{COO}$ ($\text{R} = \text{H}$, Me) связь аминокислотного лиганда с металлом сохраняется, и образуется ионный комплекс, которому приписан [120] состав

$[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{CO})\text{Rh} - \text{NH}_2 - \text{CR}'\text{Cl} - \text{COO}]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$.

Рассмотренные в настоящем разделе данные показывают, что аминокислоты и их производные могут при сравнительно близких условиях образовывать комплексы самого различного строения с переходными металлами в низких степенях окисления. Благодаря своей амбидентности, аминокислотные фрагменты способны выступать в качестве концевых лигандов, координированных с атомом металла посредством атомов N или O, могут участвовать в образовании металлоциклов и, наконец, служить мостиками между двумя атомами металла. Из ароматических аминокислот могут быть получены ареновые π -комплексы. Во всех этих реакциях атомы металла проявляют тенденцию к сохранению своей 16- или 18-электронной валентной оболочки, что значительно облегчает установление строения образующихся комплексов с помощью спектральных методов.

В качестве модельных соединений для изучения реакций белковых молекул с соединениями переходных металлов особенно удобны производные карбонила родия, которые обладают повышенной стабильностью, содержат в своем составе много CO-групп, часть которых сохраняется в условиях реакций замещения, и имеют неизменную октаэдрическую конфигурацию лигандов вокруг атома металла. С помощью этих соединений удалось выявить важное значение пространственных особенностей аминокислотных лигандов и их влияние на химические свойства аминокислотных комплексов.

Образование сравнительно устойчивых металлкарбонильных аминокислотных комплексов и возможность последующего легкого разрыва связей металл — азот при действии нуклеофильных реагентов делает перспективным использование металлкарбонильных группировок для защиты аминокрупп при синтезе пептидов и при других реакциях биологических соединений, содержащих аминокислотные фрагменты.

Возможности применения металлоорганических соединений и биохимии далеко не исчерпываются приведенными в настоящей работе примерами. В последнее время появились сообщения о синтезе металлкарбонильных комплексов с такими биолигандами, как витамины [121], моносахариды [122], стероиды [123] и др. С помощью карбониллов металлов осуществлен успешный синтез некоторых труднодоступных природ-

ных соединений, например, одного из феромонов насекомых, в состав молекулы которого входит винилалленовая группа [124].

Несомненно, дальнейшее развитие биометаллорганической химии сможет внести существенный вклад в наше понимание роли металлов в биологических процессах. Кроме того, исследования в этой области должны создать предпосылки для поиска новых типов катализаторов и для разработки принципиально новых технологических процессов, условия которых будут близки к условиям реакций, протекающим в живых организмах в присутствии металлоферментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яцимирский К. Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев: Наукова думка, 1976.
2. Неорганическая биохимия, т. 1—2/Под ред. Г. Эйхгорн. М.: Мир, 1978.
3. Методы и достижения бионеорганической химии/Под ред. К. МакОлиф. М.: Мир, 1978.
4. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир, 1983.
5. Ионы металлов в биологических процессах/Под ред. Х. Зигель. М.: Мир, 1982.
6. Metal Ions in Biological Systems, v. 1—12/Ed. by H. Sigel. New York — Basel: Marcel Dekker, 1971—1982.
7. Tsutsui M. Pure and Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 735.
8. Lenhart P. C., Hodgkin D. C. Nature, 1961, v. 192, p. 937.
9. Hodgkin D. C. Proceed. Royal Soc., A, 1965, v. 288, p. 294.
10. Wang J. H., Nakahara A., Fleischer E. B. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 1109.
11. Fleischer E. B., Sadasivan N. Chem. Commun., 1967, p. 159.
12. Tsutsui M., Ichikawa M., Vohwinkel F., Suzuki K. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 854.
13. Tsutsui M., Velapoldi R. A., Suzuki K., Koyama T. Angew. Chem., 1968, B. 80, S. 914.
14. Tsutsui M., Velapoldi R. A., Suzuki K., Vohwinkel F., Ichikawa M., Koyama T. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6262.
15. Колобова Н. Е., Пасынский А. А., Евстигнеева Р. П., Пономарев Г. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 737.
16. Fleischer E. B., Srivastava T. S. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 5518.
17. Ostfeld D., Tsutsui M., Hsung C. P., Conway D. C. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 2548.
18. Tsutsui M., Hsung C. P. J. Coord. Chem., 1973, v. 2, p. 193.
19. Tsutsui M., Hsung C. P. Chem. Letters, 1973, p. 941.
20. Srivastava T. S., Hsung C. P., Tsutsui M. Chem. Commun., 1974, p. 447.
21. Tsutsui M., Hsung C. P. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1974, v. 239, p. 141.
22. Tsutsui M., Hsung C. P., Ostfeld D., Srivastava T. S., Cullen D. L., Meyer E. F. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 3956.
23. Tsutsui M., Hsung C. P. Ibid., 1974, v. 96, p. 2638.
24. Ostfeld D., Tsutsui M., Hsung C. P., Conway D. C. J. Coord. Chem., 1972, v. 2, p. 101.
25. Khosropour F., Hambright P. Chem. Commun., 1972, p. 13.
26. Tsutsui M., Hsung C. P. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 5777.
27. Cullen D. L., Meyer E. F., Srivastava T. S., Tsutsui M. Ibid., 1972, v. 94, p. 7603.
28. Louati A., Gross M., Jordan J. J. Electroanal. Chem., 1978, v. 86, p. 301.
29. Axtell D. D., Miller G. R., Ridgeway T. H., Tsutsui M. J. Coord. Chem., 1978, v. 88, p. 113.
30. Kadish K. M., Bottomley L. A., Schaeper D., Tsutsui M., Bobsein R. L. Inorg. Chim. Acta, 1979, v. 36, p. 219.
31. Kadish K. M., Schaeper D., Bottomley L. A., Tsutsui M., Bobsein R. L. J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v. 42, p. 469.
32. Kato S., Tsutsui M., Cullen D. L., Meyer E. F. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 620.
33. Hsung C. P., Tsutsui M., Cullen D. L., Meyer E. F. Ibid., 1976, v. 98, p. 7878.
34. Hsung C. P., Tsutsui M., Cullen D. L., Meyer E. F., Morimoto C. N. Ibid., 1978, v. 100, p. 6068.
35. Kato S., Noda I., Mizuda M., Itoh Y. Angew. Chem. Int., 1979, v. 18, p. 82.
36. Noda I., Kato S., Mizuda M., Yasuoka N., Kasai N. Ibid., 1979, v. 18, p. 83.
37. Roogee M., Brault D. Biochem. Biophys. Res. Commun., 1973, v. 55, p. 1364.
38. Wayland B. B., Mehne L. F., Swartz J. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 2379.
39. Peng S. M., Ibers J. A. Ibid., 1976, v. 98, p. 8032.
40. Huber R., Epp O., Formanek H. J. Mol. Biol., 1970, v. 52, p. 349.
41. Padlan E. A., Love W. E. J. Biol. Chem., 1974, v. 249, p. 4067.
42. Fleischer E. B., Thorp R., Venerable D. Chem. Commun., 1969, p. 475.
43. Chow B. C., Cohen I. A. Bioinorg. Chem., 1971, v. 1, p. 57.
44. Tsutsui M., Ostfeld D., Hoffman L. M. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1820.
45. Tsutsui M., Ostfeld D., Francis J. N., Hoffman L. M. J. Coord. Chem., 1971, v. 1, p. 115.
46. Faller J. W., Sibert J. W. J. Organometal. Chem., 1971, v. 31, p. C5.
47. Eaton S. S., Eaton R. G., Holm R. H. Ibid., 1971, v. 32, p. C52.

48. Eaton S. S., Eaton R. G., Holm R. H. *Ibid.*, 1971, v. 39, p. 179.
49. Srivastava T. S., Hoffman L. M., Tsutsui M. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 1385.
50. Smith P. D., Dolphin D., James B. C. J. *Organometal. Chem.*, 1981, v. 208, p. 239.
51. Sovocool C. W., Hopf F., Whitten D. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 4350.
52. Cullen D. L., Meyer E. F., Srivastava T. S., Tsutsui M. *Chem. Commun.*, 1972, p. 584.
53. Bonnet J. J., Eaton S. S., Eaton G. R., Holm R. H., Ibers J. A. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 2141.
54. Little R. G., Ibers J. A. *Ibid.*, 1973, v. 95, p. 8583.
55. Srivastava T. S. *Indian J. Chem.*, A, 1979, v. 18, p. 284.
56. Srivastava T. S. *Inorg. Chim. Acta*, 1981, v. 55, p. 161.
57. Eaton G. R., Eaton S. S. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 235.
58. Ogoshi H., Sugimoto H., Yoshida Z. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1978, v. 51, p. 2369.
59. Buchler J. W., Rohbock K. J. *Organometal. Chem.*, 1974, v. 65, p. 223.
60. Buchler J. W., Kokisch W. *Angew. Chem.*, 1981, B. 93, S. 418.
61. Buchler J. W., Kokisch W., Smith P. D., Tonn B. Z. *Naturforsch. B*, 1978, B. 33, S. 1371.
62. Buchler J. W., Lay K. L., Smith P. D., Scheidt W. R., Rupprecht G. A., Kenny J. E. *J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 110, p. 109.
63. Fleischer E. B., Lavalley D. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, p. 7152.
64. James B. R., Stynes D. V. *Ibid.*, 1972, v. 94, p. 7878.
65. Cohen I. A., Chow B. C. *Inorg. Chem.*, 1974, v. 13, p. 488.
66. Yoshida Z., Ogoshi H., Omura T., Watanabe E., Kurosaki T. *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 1077.
67. Ogoshi H., Setsune J., Omura T., Yoshida Z. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 6461.
68. Ogoshi H., Setsune J., Omura T., Yoshida Z. *Organotrans. Metal. Chem.*, 1975, p. 345.
69. Takenaka A., Sasada Y., Ogoshi H., Omura T., Yoshida Z. *Acta Crystallogr.*, B, 1975, v. 31, p. 1.
70. Ogoshi H., Omura T., Yoshida Z. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 1666.
71. Abeysheera A. M., Grigg R., Trocha-Grimshaw J., King T. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1979, p. 2184.
72. Fleischer E. B., Sadasivan N. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, v. 30, p. 591.
73. Ogoshi H., Setsune J., Nanbo Y., Yoshida Z. *J. Organometal. Chem.*, 1978, v. 159, p. 329.
74. Beck W., Kottmair N. *Chem. Ber.*, 1976, B. 109, S. 970.
75. Singh M. M., Rosopolos Y., Beck W. *Ibid.*, 1983, B. 116, S. 1364.
76. Stewart R. P., Treichel P. M. *Inorg. Chem.*, 1968, v. 7, p. 1942.
77. Гринштейн Дж., Виниц М. *Химия аминокислот и пептидов*. М.: Мир, 1965, гл. 6.
78. Gillard R. D., Laurie S. H. In: *Aminoacids, Peptides and Proteins*, v. 1. London: The Chemical Society, 1969, p. 262.
79. Иогансон А. А. В сб.: II Всесоюзн. конф. по металлоорганической химии. Тезисы докл. Горький, 1982, с. 302.
80. Иогансон А. А. В сб.: IV Всесоюзн. симпозиум по химии белков и пептидов. Тезисы докл. Рига, 1983, с. 255.
81. Sergheraert C., Brunet J.—C., Tartar A. *Chem. Commun.*, 1982, p. 1417.
82. Brunet J.—C., Cuignet E., Gras H., Marcial P., Mosz A., Sergheraert C., Tartar A. *J. Organometal. Chem.*, 1981, v. 216, p. 73.
83. Osgerby J. M., Pauson P. L. *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 656.
84. Hanzlik R. P., Soine W. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 1290.
85. Hanzlik R. P., Soine P., Soine W. H. *J. Med. Chem.*, 1979, v. 232, p. 424.
86. Pospisek J., Toma S., Fric I., Blaha K. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1980, v. 45, p. 435.
87. Cuignet E., Sergheraert C., Tartar A., Dautrevaux M. *J. Organometal. Chem.*, 1980, v. 195, p. 325.
88. Fischer E. O., Weiß K. Пат. ФРГ 2349084, 1973; РЖХим, 1975, 24023.
89. Weiß K., Fischer E. O. *Chem. Ber.*, 1973, B. 106, S. 1277.
90. Weiß K., Fischer E. O. *Ibid.*, 1976, B. 109, S. 1868.
91. Baskar A. J., Lukehart C. M., Srinivasan K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 1467.
92. Hallgren J. E., Eischbach C. S., Seyferth D. *Ibid.*, 1972, v. 94, p. 2547.
93. Максаков В. А., Голубовская Э. В., Корниев Е. Д., Черный И. В., Губин С. П. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1984, с. 1184.
94. Schubert M. P. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1933, v. 55, p. 4563.
95. Tomita A., Hirai H., Makishima S. *Inorg. Chem.*, 1966, v. 5, p. 1746.
96. Tomita A., Hirai H., Makishima S. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1968, v. 4, p. 715.
97. Gore E. S., Green M. L. H. *J. Chem. Soc.*, A, 1970, p. 2315.
98. Green M. L. H., Mitchard L. C., Silverthorn W. E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, p. 1403.
99. Beck W., Petri W. *J. Organometal. Chem.*, 1977, v. 127, p. C40.
100. Petri W., Meder J., Girth-Weller M., Bartel K., Bejenke V., Huttner G., Beck W. *Chem. Ber.*, 1982, B. 115, S. 846.
101. Brunner H., Nowak W., Rastogi D. K. *Inorg. Chim. Acta*, 1979, v. 33, p. L115.
102. Beck W., Petri W., Meder J. *J. Organometal. Chem.*, 1980, v. 191, p. 73.
103. Иогансон А. А., Ковалев Ю. Г., Милованова Л. Л. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1984, с. 1681.

104. *Sladkov A. M., Vasneva N. A., Johansson A. A., Derunov V. V.* Inorg. Chim. Acta, 1977, v. 25, p. L97.
105. *Иогансон А. А., Дерунов В. В.* В сб.: XIII Всесоюзн. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тезисы докл. М., 1978, с. 171.
106. *Дерунов В. В., Константинов П. А., Васнева Н. А., Сладков А. М., Иогансон А. А.* Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 1107.
107. *Иогансон А. А., Дерунов В. В., Сладков А. М., Васнева Н. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2580.
108. *Burgess J., Duffield A. J.* J. Organometal. Chem., 1980, v. 177, p. 435.
109. *Иогансон А. А., Дерунов В. В., Сладков А. М., Васнева Н. А.* Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1438.
110. *Иогансон А. А., Ковалев Ю. Г., Корниец Е. Д.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1647.
111. *Johansson A. A., Kovalyov Yu. G., Korniyets E. D.* Inorg. Chim. Acta, 1982, v. 65, p. L31.
112. *Иогансон А. А., Ковалев Ю. Г., Аксенова Т. В.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 1483.
113. *Ковалев Ю. Г., Иогансон А. А.* Там же, 1985 (в печати).
114. *Иогансон А. А., Дерунов В. В.* Коорд. химия, 1980, т. 6, с. 1707.
115. *Иогансон А. А.* В сб.: III Всесоюзн. совещание по органической кристаллохимии. Тезисы докл. Горький, 1981, с. 35.
116. *Dersnah D. F., Baird M. C.* J. Organometal. Chem., 1977, v. 137, p. 132.
117. *Максаков В. А., Голубовская Э. В., Корниец Е. Д., Губин С. П.* В сб.: XII Всесоюзн. Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Тезисы докл. М., 1982, с. 139.
118. *Dowerah D., Singh M. M.* Trans. Met. Chem., 1976, v. 1, p. 294.
119. *Dowerah D., Singh M. M.* J. Chem. Res. (Syn.), 1979, p. 38.
120. *Dowerah D., Singh M. M.* J. Indian Chem. Soc., 1980, v. 57, p. 368.
121. *Dötz K. H., Kuhn W. J.* Organometal. Chem., 1983, v. 252, p. C78.
122. *Adam M. J., Hall L. D.* Canad. J. Chem., 1980, v. 58, p. 1188.
123. *Buscouletti G., Butler I. S., Hickey J. P.* J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v. 42, p. 1659.
124. *Franck-Neumann M., Brion F.* Angew. Chem. Int., 1979, v. 18, p. 688.

Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения Академии наук СССР,
Красноярск